

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-188008

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	8821-4K	
	8/04	J		
	8/06	W		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 34 頁)

(21)出願番号 特願平5-54274

(22)出願日 平成5年(1993)3月15日

(31)優先権主張番号 特願平4-243218

(32)優先日 平4(1992)9月11日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平4-279075

(32)優先日 平4(1992)10月19日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平4-80009

(32)優先日 平4(1992)4月1日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 山田 修司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 神田 基

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 山本 正夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

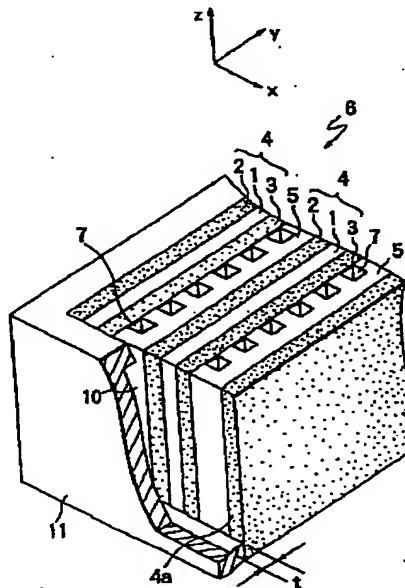
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 液体燃料と酸化剤ガスの供給システムを簡易化し、構造を簡素化し、高効率を維持し、小形化する。

【構成】 燃料極2、酸化剤極3およびこれら両電極2、3に挟持された電解質層を有する起電部4を複数個積層したスタック6を備え、燃料として液体燃料を用いた燃料電池において、スタック6の外周面のうち、燃料極の端面を含み、かつ垂直方向に流す酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも一つの面に沿って、酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、起電部4構成部品の端面に液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、液体燃料導入路内の液体燃料は毛管力により燃料極に供給される燃料電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で前記燃料極に供給するよう構成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記燃料極の前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設けられていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 前記酸化剤極に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設けられていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項4】 前記液体燃料は、前記液体燃料導入路の毛管力で燃料貯蔵タンクから導入されることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項5】 前記液体燃料を前記燃料極に毛管力で供給する毛管部の表面には、酸化被膜が形成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項6】 前記燃料極は、耐熱耐酸性の担持体上に概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも前記燃料酸化触媒の表面に耐熱耐酸性のプロトン伝導性物質を存在させた燃料酸化触媒粒子により構成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項7】 燃料極、酸化剤極および両電極に挟持された電解質板を有する起電部をセパレータを介して複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記セパレータの前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項8】 前記セパレータの前記燃料極と接する面に、前記液体燃料導入路に向けて一端が開口された液体

燃料供給溝を設けられていることを特徴とする請求項7記載の燃料電池、。

【請求項9】 前記液体燃料は、前記液体燃料導入路の毛管力で燃料貯蔵タンクから導入されることを特徴とする請求項7記載の燃料電池。

【請求項10】 前記液体燃料を前記燃料極に毛管力で供給する毛管部の表面には、酸化被膜が形成されていることを特徴とする請求項7記載の燃料電池。

【請求項11】 前記燃料極は、耐熱耐酸性の担持体上に概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも前記燃料酸化触媒の表面に耐熱耐酸性のプロトン伝導性物質を存在させた燃料酸化触媒粒子により構成されていることを特徴とする請求項7記載の燃料電池。

【請求項12】 燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備する燃料電池において、前記スタックは、その少なくとも積層方向がゴム弾性を示す材料で締め付けられていることを特徴とする燃料電池。

【請求項13】 燃料電池が、主として燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層からなる起電部、燃料を前記起電部に供給する燃料供給手段および前記起電部の酸化剤極において発生した水の回収手段から構成されおり、前記水回収手段は酸化剤極に接して設けられた酸化剤極から生じる水を吸収する第1の水吸収手段と、前記第1の水吸収手段に接して設けられた第1の水吸収手段が吸収保持する水を吸収する第2の水吸収手段からなり、前記第2の水吸収手段は前記第1の水吸収手段よりも水吸収能力が大となるように設定されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項14】 小型燃料電池、燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層からなる起電部が複数個、接続導体により直列に接続され、各起電部の燃料極に共通の燃料通路から燃料が供給され、かつ各発電部の燃料極の電極面が前記燃料通路に面している構造を有しており、前記電解質層が吸水性物質または保水性物質を含有していることを特徴とする燃料電池。

【請求項15】 燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層からなる燃料電池において、前記燃料電池は燃料極をアノードに分極させる機構を備えていることを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、燃料電池、特に小型化に適した燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、単独の発電装置としては効率がよいことから最近注目されている。燃料電池は、燃料としてガスを使用するリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、アルカリ性電解液

型燃料電池等と、燃料として液体を使用するメタノール燃料電池、ヒドラジン燃料電池等とに大別される。これらの燃料電池は、主に電力用発電機や大型機器を動かすための動力源を対象にしているため、ガスや液体の燃料、あるいは酸化剤ガスを電池内に導入するためのコンプレッサやポンプ等が必要であり、システムとして複雑であるばかりでなく、これらの導入のために電力を消費する。

【0003】液体燃料としてメタノールを用いたメタノール燃料電池を例として説明すると、メタノール燃料電池のシステムでは、燃料はメタノールタンクからポンプで電池本体に送られ、また酸化剤である空気はブロウにより電池本体に送られる。特にこの電池では、溶解燃料として、燃料となるメタノールと電解質である例えば希硫酸との混合液体を、メタノール制御器や酸制御器を介してポンプで電池本体に圧送するため、そのシステムは一層複雑になっている。このような複雑さは他の燃料電池についても同様で、いずれのシステムでも燃料や酸化剤ガスを送るためにブロウやポンプが必要となる。このようなシステムの複雑さは、現在の燃料電池が電力用や大型機器の動力源等として、大容量の電力を対象にしているためであり、これを達成するために大量の燃料や酸化剤ガスを流さなければならず、よってポンプやブロウ等が必要となる。

【0004】一方、社会的な動向として、OA機器、オーディオ機器、無線機器等の各種機器は、半導体技術の発達と共に小形化され、さらにポータブル性が要求されている。このような要求を満足するための発電源としては、手軽な一次電池や二次電池等が使用されている。しかし、一次電池や二次電池は、機能上使用時間に制限があり、このような電池を用いたOA機器等では当然使用時間が限定される。これらの電池を使用した場合、電池の放電が終った後に、電池を交換してOA機器等を動かすことはできるものの、一次電池ではその重量に対して使用時間が短く、ポータブルな機器には不向きである。また、二次電池では放電が終ると充電できる半面、充電のために電源が必要で使用場所が制限されるのみならず、充電に時間がかかるという欠点がある。特に、二次電池を組み込んだOA機器等では、電池の放電が終っても電池を交換することが困難なため、機器の使用時間の制限はまぬがれない。このように、各種小型機器を長時間作動させるには、従来の一次電池や二次電池の延長では対応が難しく、より長時間の作動に向けた電池が要求されている。

【0005】このような問題の一つの解決策として、上述したような燃料電池がある。燃料電池は、燃料と酸化剤を供給するだけで発電することができるという利点を有するだけでなく、燃料を交換すれば連続して発電できるという利点を有しているため、小形化ができれば消費電力が小さいOA機器等の小形機器の作動に極めて有利

なシステムといえる。

【0006】燃料電池は、酸化剤として空気が使用できるため、酸化剤の観点からは使用場所や使用時間等に制限を受けることはないが、燃料としてガスを使用する場合は、OA機器等の消費電力が小さいとはいえ、ガスの密度を考えると発電に要するガス量は大きく、電池の小形化には不向きである。これに対して、液体燃料はガスに比べると密度が高く、小形機器用燃料電池の燃料としては圧倒的に有利である。従って、液体燃料を用いた燃料電池が小形化できれば、従来にない長時間作動が可能な小形装置用の電源が実現できる。このような小形装置用電源を実現する上での障害は、前述したように、従来の液体燃料を用いたシステムでは、液体燃料を電池本体に送り込むためにポンプが、また酸化剤ガスを送り込むためにブロウ等が必要であるため、システムとしては複雑で、このままの構造では小形化することが困難なことにある。

【0007】さらに、リン酸型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池、さらに固体電解質型燃料電池等の従来の燃料電池においては、ポンプやブロウで電池に供給されたガスは、酸化剤極と燃料極に隣接して設けられたガスチャンネルを通して各電極に導入される。この場合、大量の燃料ガスと酸化剤ガスをポンプやブロウに負荷を与えないように流すという観点から、ガスチャンネルのガス流路はできるだけ圧損が生じないように大きな溝形状にしてある。例えば、熔融炭酸塩型燃料電池のガスチャンネルでは、通常 2mm を超えるような深さの溝が形成される。このことは、メタノール燃料電池のような液体燃料を用いる燃料電池でも同じであり、特にメタノール燃料電池では、上述したリン酸型燃料電池等とは異なり、電解質層および燃料極に電解質である例えば硫酸と燃料になるメタノールとの混合体を流すため、圧損に関してはガスを燃料とする場合よりさらに大きな値となる。このように、従来の燃料電池は、ポンプやブロウでガスや液体を送り込むために、ガスチャンネルの溝形状を大きくせざるを得ず、逆に溝形状を小さくするとポンプやブロウが大きくなる等、これまでの技術の延長では小形化は達成できないという問題がある。

【0008】上述したような点に対処し、小形化への対応を図った燃料電池として、液体燃料の供給に毛管力を利用した液体燃料電池（特開昭59-66066号公報参照）が提案されている。この液体燃料電池は、紙、木綿、アスベスト、ガラス等の有機あるいは無機繊維材料や、アクリル、ナイロン等の合成繊維を基材とした毛細管材料の毛管力で、液体燃料を下部に設けた燃料貯蔵室から上部に向って一方向に吸い上げてアノードに供給し、かつ酸化剤ガスを燃料の供給方向と同じ方向に流す平行流方式の電池である。この電池では、燃料貯蔵室を下部に設けると共に、酸化剤ガスを垂直方向に流すために電池の下部にはガスの取入れ口が必要であり、従って燃料貯蔵室

とスタック底面との間に隙間を設けた構造となっている。またこの方式では、毛細管材料の一部を機械的に絞り込んで燃料の供給を制御できるように、その構成材料は上述したような柔軟性を有する繊維で構成されている。さらにこの電池は、上述したような電氣的に絶縁性の材料で構成した毛細管材料がアノード側集電体の一部に、集電体と密着するように埋め込まれた構造となっている。

【0009】上記した液体燃料電池は、毛管力で液体燃料を燃料極に供給するため、従来の燃料電池よりは小形化に適するものの、複数の問題を含んでおり、それらの改善が求められている。例えば、上記公報に記載されているように、液体燃料はアノード（燃料極）中では水平方向に透過あるいは浸透するものの、上向き方向には毛細管作用を示さないという構造上の制約を有している。また上述したように、この方式の電池では、スタック底面と燃料貯蔵室の間に隙間が必要で、かつ繊維状の毛細管材料を燃料貯蔵部に挿入する構造であるため、毛細管材料と燃料貯蔵室とのシールが難しくなると共に、スタックと燃料貯蔵室を一体化して固定する構造にしなければならない。しかも、一体化に際しては燃料貯蔵室上部に、毛細管材料を導入するための複数の入り口を設けなければならない。構造が複雑になるばかりでなく、その製造は極めて困難であるという欠点がある。さらに言うならば、この固定構造体においては、酸化剤を流すために少なくともスタック底面の酸化剤極部分にスリットを開ける必要があることも構造を複雑にしている。

【0010】また液体燃料は、前述したように、下部から上部へ方向の毛細管作用で供給されるため、燃料極の上部まで燃料が供給されるのに時間がかかる上に、電池の形状に制約を受けることになる。すなわち電流を大きくするには、電極や電解質板等の起電部品の面積を大きくする必要があるが、この方式のように高さに制限が存在する場合は、起電部品の幅を大きくせざるを得ず、電池形状に制約が生じる。さらに、この電池では絶縁性の毛細管材料が燃料極側の集電体中の一部に埋め込まれているため、電池反応の結果得られた電子は集電体を流れざるを得ず、電気が集中するばかりでなく、電気の流れる経路が長くなって電氣的なロスを生ずるという欠点がある。

【0011】一方、電池の締め付けに関しては、従来の大出力、大面積の燃料電池では電池部品間の接触をよくして性能の向上を図るために、均一に力が加わる大型の締め付け装置を用いていた。例えば、商用のリン酸型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池の電池面積は、およそ5000～10000cm<sup>2</sup>で、これを部品間の接触がよくなるように締め付けるためには、概ね15～30tonの締め付け荷重を有する装置で締め付けなければならない。よって、従来の燃料電池に用いられてきた締め付け装置は、いずれも複雑で大掛かりな装置であり、小形化

を図ろうとする燃料電池には適さない。

【0012】一方、従来の燃料電池のシステムを複雑にする要因の一つとして電極表面で反応生成物として生成する水の除去の問題がある。燃料電池においては一方の電極で、電極反応の生成物として水が生じるが、この水を電極表面から除去する必要がある。生成物である電極表面に滞留していることは、補給されるべき物質の供給を妨げ、結果として反応効率を低下させる。

【0013】特に、パーフルオロカーボンスルホン酸（商品名：Nafion:Du Pont社製）などのプロトン導電性膜を電解質として用いた固体高分子電解質型燃料電池は、比較的低温（室温～100℃）で作動するため、小形機器用の電源として期待できるが、このような100℃以下の低温で作動する燃料電池においては、酸化剤極で生じる水は液体の状態で生成するため、揮散し難く電極表面での水の滞留の問題は一層深刻なものとなる。

【0014】従来の燃料電池では、電池本体の側面に空気供給ダクトを設け、その反対面に空気排気ダクトを配置し、この空気排気ダクトの壁面に生成水を結露させて生成水の回収を行っていた。図42に従来の燃料電池の概略図を示す。

【0015】すなわち図42に示すように、燃料電池本体81の側面に、ブローア82を取り付けた空気供給ダクト83と、その反対側に空気排出ダクト84を設置し、この空気排出ダクト84の下に生成水回収ダクト54を設け、これらを空気入り口86と空気出口87の開いた電池ケース57内に収納する。空気の供給は、ブローア82にて行ない、生成水を含んだ空気は空気排出ダクト84内に送られ、この空気排出ダクト84の内壁面に生成水が結露し、結露した生成水は下部の生成水回収タンク85に回収され、排出空気は空気出口87を通過して外部に排出される。

【0016】上記のような生成水の回収方法を、期待されるような小形の燃料電池に適用すると、ブローア自体の駆動電力やブローアの体積が無視できなくなり、高い充電効率や小型であることなどの長所が失われてしまう。他にも生成水の回収方法は提案されているが、生成水をいったん気化させる方法では気化熱に相当するエネルギーを供給する必要があり、原理的にエネルギー効率は良くならない。

【0017】したがって小形の燃料電池を実現するためには、特別な動力やエネルギーを用いることなく、酸化剤極から生成する水を除去する機構が必要となる。

【0018】一方、燃料電池のシステムを複雑にする別の要因としてその構造上の問題がある。

【0019】図43にリン酸型燃料電池を例としてその一般的な積層構造を示す。この場合、酸化剤極38、電解質層36、燃料極37からなる起電部の相互間にセパレータもしくはインターコネクタと呼ばれる導電板39を置き、これによって各起電部を直列に接続し、必要な

電圧を確保している。この構造はリン酸型燃料電池に限らず、熔融炭酸塩型燃料電池、さらに固体高分子電解質型燃料電池などにも応用されている。このような構造の燃料電池においては、ポンプやブロワなどを用いて電池に供給された燃料もしくは酸化剤としての空気は、酸化剤極板と燃料極板に隣接して設けられたセパレータを通して各電極に導入される。この場合、大量の燃料と酸化剤ガス等の反応物質をポンプやブロワに負荷を与えないように流すという観点から、セパレータまたは電極板のガス流路はできるだけ圧損が生じないようにある程度の深さを有する溝形状にしてある。特にメタノール等の液体燃料を用いた場合には、上述したリン酸型燃料電池とは異なり液体状の燃料を流すため、圧損に関しては、ガスを燃料とする場合よりさらに大きな値となる。

【0020】このように従来の構造の燃料電池では、この反応物質の流路としてセパレータなどに溝等を形成する必要があるためある程度の厚さを要し、本来の発電部である電解質層と燃料および酸化剤極の反応触媒および集電体以外の占める体積を大きくせざるを得ない。仮に、流路として作用する電極板ないしセパレータを薄く小さくしたとしてもこの場合には狭い流路を通して反応物質を供給するためにポンプ、ブロワなどに負担がかかり、それらの機構を大きくせざるを得ない。

【0021】このようなことから、本来の起電部である電解質層と燃料極および酸化剤極の反応触媒および集電体以外の占める体積をできるだけ小さく抑え、燃料電池全体の小形化を図る方策として例えば複数の起電部を厚さ方向に垂直に、すなわち横並びに並べて、その端部で互いに直列になるように接続する方法が考えられる。この場合には複数の起電部に対し、1つの空間から反応物質の供給、生成物の回収が行え、またセパレータが不要になるばかりでなく、電極板にも流路としての機能を持たせる必要がないため省略ないし薄くすることができ、このような考え方はすでに特開昭63-141266号公報、特開昭63-141270号公報などに開示されている。

【0022】しかしながらこのような構成の燃料電池では以下に示されるような問題が生じる。

【0023】通常の燃料電池では電解質層からの電解質中の成分の流出・蒸発を補い、あるいは乾燥を防止するために供給する反応物質に電解質層中に含有される物と同種の電解質や水蒸気が混入されている。

【0024】中でも、前述のパーフルオロカーボンスルホン酸（商品名：Nafion Du Pont社製）などのプロトン導電性膜等を電解質として用いた固体高分子電解質型燃料電池は、稼働時に、燃料極から酸化剤極へ、イオンと共に水が流れるので、次第に燃料極側の水分が不足し、効率が低下する。したがって燃料極に供給する燃料中には、メタノール等の液体の場合は液体の電解質を、水素ガスの場合は、水蒸気を混入させて供給していた。

【0025】一方、他方の電極においては水の生成が起こる。前述の固体高分子型燃料電池においては、酸化剤極側は、電極反応により生成する水その他、燃料極から流れてくる水が存在するので水分が過剰になる。

【0026】このような反応物質に混入して供給した水や電解質、あるいは生成した水は、複数の発電素子間をイオンの結合・短絡させ、電池電圧の低下を引き起こす原因となる。特に、上記水や電解質が液体の状態で存在すると、その問題は顕著である。

【0027】前述の如く、複数の発電素子を横並びに並べ、その端部を直列に接続した構成の燃料電池は、燃料の供給空間、生成物の回収空間を共有し、かつ電極間の距離が短いためこのような電圧ロスの問題は一層深刻である。

【0028】図28に、2個の発電部を横並びに並べかつ直列に接続した場合の概略図を示す。図28において37は燃料極、60は電解質層、38は酸化剤極であり、2つの起電部55はリード57によって電気的に直列に接続されている。二つの発電部の燃料極37a、37b及び酸化剤極同志は、隣り合っている。燃料の供給及び生成物の排出は、両発電部とも一つの空間から行うことができる。図28においては燃料の供給は燃料流路58から、酸化剤ガスの供給は酸化剤流路59にて行っている。

【0029】この場合、一つの発電部の燃料極37aと、この発電部の酸化剤極38aと同電位の燃料極37bとの間には、電位勾配が生じている。また酸化剤極38aと酸化剤極38bとの間にも同様に電位の勾配が生じている。

【0030】このとき両起電部表面つまり、燃料流路58、酸化剤流路39に電解質として作用する物質が存在していると前述の電位勾配にしたがってイオンの移動が起こり、これが漏洩電流として作用して電圧ロスが生じる。

【0031】したがって、上記の如く、複数の発電部を横並びにして直列に接続し、燃料供給空間、生成物の回収空間を共通とする構造によって、燃料電池の小形化を図る場合には、各発電部間に生じる電圧ロスにより電池の効率が低下してしまうため、このような電圧ロスを低減する必要がある。

【0032】一方、一般に燃料電池に供給する燃料としては、水素ガス等の気体がメタノール、ヒドラジン等の液体がある。燃料としてガスを使用する場合は、OA機器等の消費電力が小さいとはいえ、ガスの密度を考えると発電に要するガス量は大きく、電池の小型化には不向きである。これに対して液体燃料はガスに比べると、密度が高く、小形機器用の燃料電池の燃料としては、圧倒的に有利である。従って液体燃料を用いた燃料電池が小形化できれば、従来にない長時間作動が可能な小形装置用の電源が実現できる。



【0033】液体燃料の中でも、メタノール、エタノールなどのC1～C2化合物は安価であり、沸点も適度に高いので、安全面から手軽に用いることができる。しかし、そのような電池における技術的難点として、電極触媒の開発がある。すなわち、メタノールのような炭素を含む燃料のアノード酸化においては、触媒活性の高い白金でも、時間の経過と共に反応の中間生成物が電極表面に強固に吸着する被毒現象が現れ、大幅な触媒能の低下をもたらすため、実用上重大な問題点となっている。

【0034】そのため耐被毒性に優れた電極触媒が検討されているが、いまだ十分な特性を得るには至っていない。そのため、長時間、安定して高出力が得られる燃料電池は今のところ得られていない。したがってメタノール等の有機燃料を用いた燃料電池の場合、電極表面の被毒現象を抑制する必要がある。

【0035】上述したように、一般的な従来型の燃料電池はシステムが複雑で、そのままの構成では小形化が困難であるという問題を有している。一方、毛管力を利用した従来の液体燃料電池は、構成上は小形化に適するものの、構造が複雑でかつ構造上の制約も多いために、例えば小形機器用の電源等に適するような小形化は達成されていない。また、電池部品の締め付け方法、生成した水の排出、および起電部間の接続等についても、燃料電池の小形化への対応が求められている。さらに液体燃料を用いた場合に電極表面の被毒についても対応が求められている。

#### 【0036】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来の燃料電池における上記課題を解決し、小形機器の電源として有用な小形燃料電池を提供するために行われたもので、本発明の目的の第1は、液体燃料および酸化剤ガスの供給システムを簡易化すると共に、構造を簡素化することによって、高効率を維持した上で小形化することを可能にした燃料電池を提供することにある。

【0037】目的の第2は、燃料電池の動作に伴って生成する水の排出を、特別な動力やエネルギーを用いることなく行い小形化に適した燃料電池を提供することにある。さらに、目的の第3は、起電部間のイオン伝導を最小限に抑え、燃料電池の小型化に適した起電部間の接続を行っても電圧ロスが少なく十分実用に適した燃料電池を提供することにある。さらに、目的の第4は、小形の燃料電池に用いる燃料として適したメタノール等の液体有機燃料を用いた場合に、電極表面に生じる被毒現象を抑え、長時間安定した出力が得られる燃料電池を提供することにある。

#### 【0038】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は上述の目的を達成するために行われたもので、目的の第1である原料供給システムの簡易化にする第1の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された

電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、該液体燃料を毛管力で前記燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【0039】第2の燃料電池は、燃料極、酸化剤極および両電極に挟持された電解質板を有する起電部をセパレータを介して複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記セパレータの前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【0040】さらに、第3の燃料電池は、燃料極、酸化剤極および両電極に挟持された電解質板を有する起電部をセパレータを介して複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記セパレータの前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に液体燃料導入路を設けると共に、前記セパレータの前記燃料極と接する面に、前記液体燃料導入路に向けて一端が開口された液体燃料供給溝を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を少なくとも前記液体燃料供給溝の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【0041】またさらに、第4の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記燃料極の前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設

け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【0042】またさらに、第5の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記酸化剤極に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【0043】またさらに、第6の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備する燃料電池において、前記スタックは、その少なくとも積層方向がゴム弾性を示す材料で締め付けられていることを特徴としている。

【0044】本発明の以上の燃料電池においては、まず酸化剤ガスをスタックに対して垂直方向に流すよう構成しているため、酸化剤ガスを効果的に流すことができる。また、液体燃料導入路を、酸化剤ガスの流れと平行に配置されたスタック外周面に沿って、酸化剤ガスの流れと直交するような方向に設け、この液体燃料導入路内に導入された液体燃料を毛管力で燃料極に供給するよう構成しているため、酸化剤ガスの流れを阻害することなく、液体燃料の毛管力による確実な供給が可能となる。また、構造を簡素化することができると共に、構成上の制約も少ない。これらにより、ポンプやブロウ等の補助部品を特に用いることなく、酸化剤ガスおよび液体燃料を円滑に供給することができ、よって小形化を図ることが可能となる。

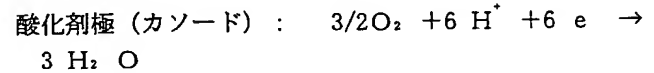
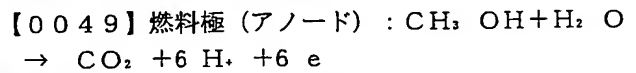
【0045】本願の第2の目的である生成水の排出方法の改善された燃料電池は、下記の構成を有するものである。

【0046】即ち、燃料極と、酸化剤極と及びこれらの両電極に挟持された電解質層を有する発電部と、酸化剤極に接して設けられ酸化剤極から生じる水を吸収する第

1の多孔体と、第1の多孔体に接して設けられ第1の多孔体が保持する水を吸収する第2の多孔体は水の流れる方向に沿って平均細孔径が小さくなるように構成されていることを特徴とする燃料電池である。

【0047】例えば、メタノール等の液体燃料を用いた燃料電池においては、以下に示す機構で燃料電池として作動する。

【0048】メタノール等の燃料は燃料極に供給され、酸化剤極には酸素が供給される。メタノールを例とした場合次のような反応が起こる。



全反応： $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
すなわち、燃料極ではメタノールが水と等モル反応し、炭酸ガスとプロトンを生じ、プロトンは固体高分子電解質膜を通して燃料極で酸素と反応して3モルの水を生成する。合計では、メタノールと酸素が反応して2モルの水を生成する。このような反応をスムーズに行わせるには少なくとも生成する水をすみやかに除去する必要がある。

【0050】また、小形機器用の電源を想定した場合、特別な動力なしにこれを行う必要がある。

【0051】そのために本願発明における、酸化剤極の構造は多孔体を酸化剤極表面に接するよう設けるか、あるいは酸化剤極自体を多孔体とし、多孔体の毛細管現象の作用で酸化剤極に生じた水を吸収する。さらに水の回収は、酸化剤極表面に接するよう設けられた多孔体あるいは多孔体からなる酸化剤極自体よりも毛細管力の強い多孔体、すなわち平均細孔径が前記多孔体より小さい多孔体を酸化剤極表面に接するよう設けられた多孔体あるいは多孔体よりなる酸化剤に接触させる。それにより水がスムーズに酸化剤極表面より除去されるものである。

【0052】本発明は、特に酸化剤極で生成する水が液体である温度、すなわち約100℃以下の温度で作動する燃料電池に適用すると有効である。すなわち、多孔体の毛細管現象による水の吸収は、水が液体の場合に有効に作用するためである。

【0053】作動温度が約100℃以下の燃料電池としては、アルカリ型燃料電池、特殊な運転条件下におけるリン酸型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池などがある。特に固体高分子電解質型燃料電池に使用される固体高分子電解質はイオン交換能を有する高分子化合物からなり、これを膜状に形成したものは電解液の流失が無く、アノードとカソードの反応物質の混合を防止され、燃料電池系を小型化、単純化する上で適している。現状ではプロトン電導性の固体高分子膜が実用化しているが、アニオン電導膜を使用してもよい。

【0054】また、燃料電池の小型化を考慮した場合、

燃料としては水素ガス等の使用が可能である。例えば水素吸蔵合金に吸蔵された水素ガスを用いてもよい。しかし常温で液体であるメタノール、エタノールのようなアルコール類あるいはヒドラジンあるいはアミン酸のような燃料を使用することが実用上好ましい。

【0055】本願の目的の第3である起電部間の電圧ロスの少ない燃料電池は下記のような構成を有している。即ち、燃料極と酸化剤極およびこれらの電極に挟持された電解質層を有する起電部を備え、複数の起電部が直列に接続され、各起電部の燃料極が共通の燃料流路から燃料が供給され、かつ各起電部の燃料極の電極面が前記燃料流路に面しているか、または各起電部の酸化剤極が共通の酸化剤流路から酸化剤が供給され、かつ各起電部の酸化剤極の電極面が前記酸化剤流路に面している構造の燃料電池において、前記の電解質層が吸水性もしくは保水性物を含むことを特徴とするものである。

【0056】すなわち、以上の燃料電池においては、起電部の電解質層として通常の電解質の主要構成物質であるイオン交換能力を有する化合物の他に、膜内部に水分を供給・保持し、あるいは濃度勾配にしたがって水分を通過させることが可能な吸水性もしくは保水性物質を並存させたものが用いられる。

【0057】以上のように本発明に係る電解質層は自ら吸水性ないし保水性を示すため一方の電極触媒表面で生成した水を速やかに吸収して触媒表面を常に反応性物質と接触できる状態に保つと共に、吸収した水は電解質中を濃度勾配にしたがって拡散し、他方の電極表面の乾燥を防止する働きも示す。さらにこの過程において電解質自体も外部からの水分の添加無しに常に有効なイオン解離、イオン伝導特性を維持できるという優れた性質を示す。

【0058】したがって、この電解質層を用いた燃料層では、供給する反応物質中には水を混入させずに電解質中に水を供給出来、また、酸化剤極において生じた水はすみやかに吸収されるため、電解質層以外でのイオン伝導を小さく抑えることができる。

【0059】本発明に係る吸水性もしくは保水性物質としては、澱粉、アクリロニトリル共重合体、架橋アクリル酸塩、架橋ポリエチレンオキサイド等の吸水性高分子化合物、シリカヒドロゲル、変成蛋白質（ゼラチン）等のゲル状化合物などが利用できる。

【0060】また、電解質としては、固体高分子電解質の場合に本願発明の顕著な効果が得られる。固体高分子電解質としては、プロトン導電性固体高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion（米国Du Pont社製）スルホン酸基を有するポリスチレン系の陽イオン交換膜が挙げられる。

【0061】このような起電部を用いることにより、本発明の骨子である酸化剤極および燃料極に供給する反応物質のいずれの中にも電解質として作用する物質を不可

避混入粒以上は含まず、かつ複数の起電部の端部を互いに直列に接続した構成である燃料電池を実現することができる。

【0062】次に、複数の発電素子の端部を互いに直列に接続する方法としては各発電素子の集電体を溶接・導電性接着剤などにより直接接続する方法、反応物質の混合・漏れ電流を防止するために導電板などを介して接続する方法、あるいは発電部を作製する際に複数の発電部を予め直列接続されるように一体化させて作製する方法などが採用できる。

【0063】さらに、これらの方法において電解質の漏れを抑えるために複数の起電部の接続部分を撥水処理することも有効である。

【0064】次に本願の目的の第4である電極表面に生じる被毒現象を抑えるための燃料電池は、燃料極と酸化剤極及びこれら両電極に挟持された電解質層を備えた燃料電池において、燃料極をアノードに分極させる機構を備えたことを特徴とするものである。

【0065】即ち、本発明においては、燃料電池の運転時に燃料極表面の被毒生成物が生じた場合に、燃料極に対極を接続しアノードに分極させ、前記被毒生成物を酸化除去するものである。それにより、長時間安定した出力の得られる燃料電池が得られる。

【0066】さらに通常燃料電池においては、燃料極、酸化剤極および電解質からなる起電部を複数個直列に接続して用いている。この場合には、前記分極操作を各起電部ごとにローテーションとして行うことが好ましい。これにより運転を中断することなく、被毒生成物の除去を行うことができる。

【0067】

【実施例】以下、本発明の実施態様について説明する。まず、本願の目的の第1である、液体燃料および酸化剤ガスの供給システムの簡素化、ならびに構造の簡素化により、高効率維持した上で小型化された燃料電池について説明する。

【0068】図1は、一実施例の燃料電池の要部構成を示す一部切り欠き斜視図である。同図において、1は燃料極（アノード）2と酸化剤極（カソード）3とにより挟持された電解質板であり、これら電解質板1、燃料極2および酸化剤極3によって起電部4が構成されている。ここで、燃料極2および酸化剤極3は、燃料や酸化剤ガスを流通させると共に電子を通すように、導電性の多孔質体で形成されている。

【0069】そして、上記したような起電部4をセパレータ5を介して複数積層することにより、電池本体となるスタック6が構成されている。このスタック6は、基本的には起電部4の積層面が垂直方向に対して平行となるように設置される。なお、上記セパレータ5は、発生した電子を伝導する集電板の機能も果たすため、導電性材料により形成される。さらに必要に応じて、燃料極2



や酸化剤極 3 と電解質板 1 との間に、層状、島状、あるいは粒状等の触媒層を形成することもあるが、本発明はこのような触媒層の有無に制約を受けるものではない。また、燃料極 2 や酸化剤極 3 自体を触媒電極としてもよい。

【0070】ここで、本発明の燃料電池において、動力を必要とせずに酸化剤ガス例えば空気を効果的に流すためには、酸化剤ガスがスタック 6 に対して垂直方向に流れるような構造とする必要がある。特に、スタック 6 の下部から上部に向かって酸化剤ガスを流すことにより、電池反応を生じた結果発生する熱で、酸化剤ガスは極めて円滑に流れることになる。そこで、この実施例では、セパレータ 5 の酸化剤極 3 と接する面に、酸化剤ガスを垂直方向（図中、z 方向）に流す酸化剤ガス供給溝 7 を連続溝として設けている。

【0071】また、ガスの密度は液体に比べると著しく小さいため、電池反応に必要な液体燃料と酸化剤ガスのバランスを考えると、液体燃料の供給より酸化剤ガスの供給を増す構造にすることが効率、性能、ひいては電池の小形化のために有利である。この観点からは、酸化剤ガス供給溝 7 の断面積を大きくするほど有利になるが、溝断面積を大きくするために溝幅を大きくし過ぎると、電気的な接触面積が小さくなってロスが生じ、また深さを深くし過ぎると、電極厚さもしくはセパレータ 5 の厚さが厚くなって小型化には不利となる。また、溝の断面積を小さくして溝数を多くすると、ガス供給溝 7 内での酸化剤ガスの圧力損失が大きくなり、酸化剤ガスを円滑に流すことが困難となる。従って、溝 7 の幅としては 0.5~20mm 程度が、また溝 7 の深さとしては 0.2~2mm 程度が好ましい。なお、これら酸化剤ガス供給溝 7 の形状は、後述する燃料ガスの供給方法等を考慮して決定するものとする。

【0072】上述したように、この実施例におけるセパレータ 5 は、酸化剤ガスを流すチャンネルとしての機能を併せ持つものである。このように、セパレータとチャンネルの両方の機能を有する部品 5（以下、チャンネル兼用セパレータと記す）を用いることにより、より部品点数を削減することができ、小形化をより一層図ることが可能となる。なお、上記セパレータ 5 に代えて通常のチャンネルを用いることも可能である。

【0073】上記したようなチャンネル兼用セパレータ 5 は、孔のない金属板で形成してもよいし、また多孔質体であってもよく、液体燃料と酸化剤ガスとを分離し得るものであればよい。なお、多孔質体を用いる場合には、液体燃料が酸化剤極 3 に侵入しないように、チャンネル兼用セパレータ 5 の燃料極側の面および酸化剤極側の面の少なくとも一方の孔を塞ぐことが好ましい。さらに、酸化剤ガスの流れをよくするために、多孔質体からなるチャンネル兼用セパレータ 5 の孔径は、酸化剤極 3 となる多孔質体の孔径より大きく設定することが好まし

い。

【0074】さらに、酸化剤ガス供給溝 7 の形は、上述したような条件を満足するものであれば特に制約を受けるものではなく、例えば図 2 に示すように、金属薄板をプレスや圧延等で折り曲げ加工したチャンネル兼用セパレータ 8 を用いることも可能である。このようなセパレータ 8 は、酸化剤極 3 側に酸化剤ガス供給溝 7 が設けられると共に、燃料極 2 側にも連続溝 9 を設けることができる。また、チャンネル兼用セパレータ 5（8）に酸化剤ガス供給溝 7 を設けると共に、酸化剤極 3 にも酸化剤ガスを垂直方向に流す溝を設けることも可能である。

【0075】上記したスタック 6 の少なくとも 1 つの側面には、この面に沿って液体燃料導入路 10 が形成されるように、燃料導入路構成部材 11 が設置されている。そして、上記液体燃料導入路 10 内に導入された液体燃料（通常、電解質である例えば希硫酸と燃料となるメタノールとの混合液体）は、スタック 6 の側面から毛管力で燃料極 2 に供給される。ここで、酸化剤ガスを下部から上部に向って流す際に、液体燃料導入路 10 をスタック 6 の上部もしくは下部に設けると、スタック 6 の構造が極めて複雑となる。よって、液体燃料導入路 10 は、スタック 6 の外周面のうち、上下面を除いた 4 つの面のいずれかに沿って設けると共に、酸化剤ガスの流れと直交するような方向（図中、x 方向）に設けることが重要である。また、液体燃料導入路 10 中の液体燃料を毛管力でスタック 6 の側面から燃料極 2 に供給するためには、上記した 4 つのスタック側面のうち、起電部 4 の端面で構成される 2 つの側面の少なくとも一方（例えば側面 4a）に沿って、液体燃料導入路 10 を設ける。すなわち、上記液体燃料導入路 10 は、スタック 6 の外周面のうち、起電部 4 の端面で構成される面、換言すると燃料極 2 の端面を含む面で、かつ酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも 1 つの面 4a に沿って、酸化剤ガスの流れと直交するような方向に設けられている。また、毛管力で液体燃料を燃料極 2 に供給するために、液体燃料導入路 10 内に導入された液体燃料が、上記起電部端面 4a に直接接触するような構成とされている。

【0076】これらによって、酸化剤ガスの流れを阻害することなく、燃料極 2 の端面全面を液体燃料と接する構造とすることができ、液体燃料導入路 10 中の液体燃料を毛管力で円滑に燃料極 2 に供給することが可能となる。そして、この実施例の燃料電池は、酸化剤ガスの供給方向（z 方向）と液体燃料のスタック 6 端面への導入方向とを基本的には直交させているために、構造を簡素化することができると共に、構造上の制約が少なく、よって小形化することが可能となる。

【0077】なお、上記燃料導入路構成部材 11 は、スタック 6 の締め付け部材と共通としてもよいし、また別途設けることも可能である等、その構成や材料は特に限定されるものではない。ただし、燃料導入路構成部材 1

1のスタック6側面と接する部分は、電池間の短絡を防ぐために、絶縁されていなければならない。これは、例えば燃料導入路構成部材11自体を絶縁材料で構成したり、あるいは燃料導入路構成部材11とスタック6との間に絶縁材料を介在させることにより行う。

【0078】上述した液体燃料導入路10の形状は、基本的には図示を省略した燃料貯蔵タンクから液体燃料が導入され、この導入された液体燃料が燃料極2に毛管力で供給されるものであればよい。燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路10に液体燃料を供給する方法の一つに、燃料貯蔵タンクの液体燃料を自然落下させて、液体燃料導入路10に導入する方法がある。この方法は、スタック6の上面より高い位置に燃料貯蔵タンクを設けなければならないという構造上の制約を除けば、液体燃料導入路10に確実に液体燃料を導入することができる。他の方法としては、液体燃料導入路10の毛管力で、燃料貯蔵タンクから液体燃料を引き込む方法が挙げられる。この方法によれば、燃料貯蔵タンクと液体燃料導入路10との接続点、つまり液体燃料導入路10に設けられた燃料入口の位置を、スタック6の上面より高くする必要がなくなり、例えば上記自然落下法と組み合わせると、燃料タンクの設置場所を自在に設定することができるという利点がある。

【0079】液体燃料導入路10に毛管力を付与するには、液体燃料の種類や燃料導入路構成部材11の材質によって異なるものの、液体燃料導入路10の隙間(図中、 $t$ で示す)を0.2~5mm程度とすることが好ましい。液体燃料導入路10の隙間 $t$ が0.2mm未満となると、液体燃料の供給不足を生じるおそれがあり、また5mmを超えると、十分な毛管力が得られないおそれが生じる。さらに、電池の作動を長期間止めた際に、液体燃料導入路10内の液体燃料は揮散して無駄になることや、揮散に伴う臭気等を考慮すると、液体燃料導入路10の体積は小さい方が有利である。また、毛管力を向上させることも考慮して、液体燃料導入路10の隙間 $t$ は3mm以下とすることがより好ましい。

【0080】ただし、毛管力で液体燃料導入路10に導入された液体燃料を、引き続き円滑に毛管力で燃料極2に供給するためには、液体燃料導入路10の毛管力より燃料極2への毛管力のほうが大きくなるように設定することが重要である。さらに、液体燃料導入路10の毛管力を向上させるために、その内部に絶縁性の多孔質体や繊維を配置してもよい。この場合、上記液体燃料導入路10の隙間 $t$ は5mmを超えてもよい。なお、液体燃料導入路10の数は、スタック6の側面に沿って1つに限定されるものではなく、他方のスタック側面にも液体燃料導入路10を形成することも可能である。

【0081】また、上述したような燃料貯蔵タンクは、電池本体から着脱可能とすることができる。これにより、燃料貯蔵タンクを交換することで、電池の作動を継

続して長時間行うことが可能となる。この場合、電池交換時にも装置を継続して作動させるために、燃料貯蔵タンクを切り離した際に、電池内に燃料が残っている必要がある。このような燃料貯蔵部は、液体燃料導入路10と燃料極2への供給部、あるいは燃料極2自体であり、燃料貯蔵タンクの交換時間を考えると、残存する燃料の量は少なくとも1分以上は装置を作動できる量とすることが望ましい。また、燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路10への液体燃料の供給は、上述したような自然落下や、タンク内の内圧等で液体燃料を押し出すような構成としてもよいし、また液体燃料導入路10の毛管力で燃料を引き出すような構成とすることもできる。この場合、自然落下やタンク内の内圧による場合には、燃料貯蔵タンクの出口隙間は液体燃料導入路10の隙間に制約されないが、毛管力による場合は液体燃料導入路10の隙間より燃料貯蔵タンクの出口隙間を大きくすることが望ましい。

【0082】上述したような方法によって、液体燃料導入路10内に導入された液体燃料は、毛管力により燃料極2に供給される。この液体燃料を燃料極2側に引き込むための毛管力としては、まず燃料極2となる多孔質体自体の毛管力が挙げられる。このような毛管力を利用する場合、多孔質体である燃料極2の孔を連結させた、いわゆる連続孔とし、その孔径を制御すると共に、液体燃料導入路10側の燃料極2側面から少なくとも他の一面まで連続した連通孔とすることにより、液体燃料を横方向でも円滑に毛管力で供給することが可能となる。また、電池面積が大きくなると、液体燃料の供給速度が遅くなるばかりでなく、液体燃料の入り口側で集中的に電池反応が進行するため、液体燃料導入路10から遠くなるほど燃料の供給量が減少するおそれがある。このような場合には、前述した条件を満足する他方のスタック面にも液体燃料導入路10を設けることが有効である。

【0083】燃料極2となる多孔質体の孔径等は、液体燃料導入路10内の液体燃料を引き込み得るものであればよく、特に限定されるものではないが、液体燃料導入路10の隙間を考慮した上で、0.2~300 $\mu$ m程度とすることが好ましい。また、多孔質体における孔の連続性の指標となる孔の体積は、35~80%程度とすることが好ましい。孔径を0.2 $\mu$ mより小さくすると、燃料極2の製造が困難となり、また300 $\mu$ mを超えると毛管力が低下してしまう。また、孔の体積が35%未満となると連続孔の量が減り、閉鎖された孔が増えるため、毛管力を十分に得ることができなくなる。逆に、孔の体積が80%を超えると、連続孔の量は増加するものの、強度的に弱くなると共に製造が困難となる。実用的には、孔径は0.5~100 $\mu$ mの範囲、また孔の体積は45~75%の範囲とすることが望ましい。

【0084】また、液体燃料を毛管力で燃料極2内に引き込むためには、燃料極2中の空気が引き込まれた液体

燃料で追い出されるように、液体燃料導入路10側の側面以外の側面の少なくとも一つを開放することが好ましい。ただし、燃料極2の上記した面以外の側面は、液体燃料の揮発を抑制する上で塞ぐことが好ましい。

【0085】液体燃料を燃料極2側に引き込むための毛管力としては、上述した燃料極2となる多孔質体自体の毛管力に限らず、例えば図3に示すように、チャンネル兼用セパレータ5の燃料極2と接する面に、液体燃料供給溝12を連続溝として水平方向（図中、y方向）に設け、この液体燃料供給溝12の毛管力を利用して液体燃料を燃料極2側に引き込むよう構成することも可能である。この場合、液体燃料導入路10は、少なくとも液体燃料供給溝12の開放端部と液体燃料が直接接するように設けるものとする。また、液体燃料供給溝12の毛管力と燃料極2となる多孔質体自体の毛管力とを併用することも可能である。

【0086】上記液体燃料供給溝12の形状は、毛管力が発揮できれば特に制約を受けるものではないが、少なくとも溝12による毛管力を燃料極2の毛管力より小さくする必要がある。もし溝12の毛管力が燃料極2のそれより大きいと、液体燃料導入路10中の液体燃料は、液体燃料供給溝12内には供給されるものの、燃料極2には供給することができなくなる。液体燃料供給溝12の形状は、チャンネル兼用セパレータ5の構成材料と液体燃料との濡れ性によって異なるものの、その幅は0.2～10mmの範囲とすることが好ましい。

【0087】液体燃料供給溝12の幅が10mmを超えると、毛管力が小さくなり、結局燃料極2の毛管力が主体となって、液体燃料供給溝12を形成した意味がなくなる。逆に、溝12の幅が0.2mm未満となると、毛管力は向上するものの、液体燃料の供給が電池反応に追い付かなくなる上に、通常の製法では溝を切るのが難しく、特殊な製法が必要になる。溝の深さについても同様で、溝の深さとしては0.1～2mmの範囲とすることが好ましい。特に、溝12の深さを深くしすぎると、チャンネル兼用セパレータ5の肉厚を厚くせざるを得ず、その結果小型化を阻害することとなる。さらに、燃料の供給を止めて発電を中止した際に、多量の液体燃料が残存していると、揮散して無駄になるばかりでなく、揮散に伴って臭気を発するおそれがあるため、溝の深さは1mm以下とすることがより好ましい。また溝の幅は、同様な理由に加えて電気的な接触を多くするため、5mm以下とすることがより好ましく、望ましくは3mm以下である。

【0088】また、上記液体燃料供給溝12は、液体燃料導入路10からその毛管力で液体燃料を引き込むものであるため、前述したように、燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路10にその毛管力で液体燃料を導入する場合には、液体燃料導入路10の毛管力より液体燃料供給溝12の毛管力のほうが大きくなるように設定する。このような毛管力の差は、基本的には液体燃料導入路10と

液体燃料供給溝12の断面積、およびセパレータ5の構成材料と燃料導入路構成部材11の材料で決まるものであるが、望ましくは液体燃料導入路10の隙間tより液体燃料供給溝12の幅および深さの少なくとも一方を小さくすることが好ましい。このように、液体燃料供給溝12の形状は、燃料極2となる多孔質体や液体燃料導入路10の形状を考慮した上で設定するものとする。また、液体燃料供給溝12の形状は、酸化剤ガス供給溝7の形状をも考慮する必要があり、例えば酸化剤ガス供給溝7の幅および深さが液体燃料供給溝12のそれより1.1～2.0倍程度となるように設定することが好ましい。さらに望ましくは1.2～1.0倍程度である。

【0089】上記液体燃料供給溝12は、必ずしも水平に設けなければならないものではなく、垂直方向（z方向）に向かって45度～90度の範囲で傾けて形成してもよい。ただし、傾きが大きくなると、液体燃料供給溝12の形成領域が狭くなり、それだけ有効な燃料供給路は減少することになるため、傾きとしては30度以下にすることが望ましい。なお、液体燃料導入路10をスタック6の両面に設ける場合はこの限りでない。

【0090】このように、チャンネル兼用セパレータ5に例えば水平方向に延びる液体燃料供給溝12を設けることによって、燃料極2の端部全面から液体燃料が燃料極2に供給されると共に、溝12を通して燃料極2の横方向にも同時に燃料を供給できるため、液体燃料導入路10内の液体燃料を、より一層円滑に燃料極2に供給することが可能となる。これにより、起電部4全面で均一に電池反応を進行させることが可能となり、高効率を達成することができる。なお、上記した実施例では、チャンネル兼用セパレータ5に酸化剤ガス供給溝7と液体燃料供給溝12の両方を形成したものについて説明したが、燃料極2および酸化剤極3に対して個々にチャンネルを設置してもよい。このような場合には、両チャンネル間にガスを透過させない導電性板を設置したり、少なくとも一方のチャンネルの面の孔を塞ぐ等によって、液体燃料と酸化剤ガスとの分離を図るようにする。ただし、部品点数の削減、ひいてはより一層の小形化を可能とするためには、チャンネルを兼用することが好ましい。

【0091】また、液体燃料導入路10から燃料極2に毛管力で液体燃料を引き込むにあたって、毛管力の向上は重要である。毛管力は、前述したように毛管通路の隙間が小さく、かつ毛管通路の液体燃料に対する濡れ性が大きいほど大きくなる。毛管通路の液体燃料に対する濡れ性を大きくする観点からは、毛管力を起こす毛管部表面の改良が有効で、特に該表面に酸化被膜を設けることが有効である。すなわち、燃料極2の多孔質体内表面やチャンネル兼用セパレータ5に設けた液体燃料供給溝12の内面に酸化被膜を設けることによって、毛管力は著しく大きくなり、液体燃料を電池内に引き込む速度が速

くなるばかりでなく、液体燃料の到達距離を延ばすことができる。これにより、燃料電池の面積が大きくても対応できるようになるばかりでなく、電池を立ち上げる際の所要時間を短くすることができる。ただし、上記酸化被膜は、多孔質体の空孔率を低下させないように形成することが好ましい。特に、液体燃料導入路 10 と接する燃料極 2 の端面では、酸化被膜の形成により液体燃料の入口を塞がないようにすることが重要である。

【0092】ところで、燃料極 2 は、電池反応の結果発生した電子を伝導しなければならない。従って、燃料極 2 表面に設けられる酸化被膜は、上記電子伝導を阻害してはならない。燃料極 2 に設ける酸化被膜が絶縁性であるならば、燃料極 2 のセパレータ 5 やチャンネル等と接触する面の表面を除いて酸化被膜を形成する。また、液体燃料供給溝 12 内に酸化被膜を設ける場合においても、その内表面に限定して酸化被膜を形成する。

【0093】また、液体燃料導入路 10 への液体燃料の導入を毛管力で行う場合には、液体燃料導入路 10 の内表面についても酸化被膜の形成が有効である。

【0094】このような酸化被膜の形成方法としては、酸化雰囲気中や水蒸気雰囲気中で温度を上げて金属の表面を酸化させる方法や、アルカリ等の薬品で処理する方法等が挙げられる。また、酸化被膜の除去は、その部分を機械的方法、例えば研磨や切削等により行うことができる。

【0095】上記した各実施例においては、チャンネル兼用セパレータ 5 を介して起電部 4 を積層したスタック 6 を有する燃料電池について説明したが、本発明の燃料電池においてセパレータやチャンネルは必ずしも必要なものではない。例えば、図 4 に示すように、電解質板 1 を燃料極 2 と酸化剤極 3 とで挟持した起電部 4 を、直接複数積層してスタック 13 を構成することも可能である。この際、酸化剤ガス供給溝 7 は、例えば図 4 に示したように、燃料極 2 の酸化剤極 3 と接する面に垂直方向に連続溝として形成したり、また図 5 に示すように、酸化剤極 3 の燃料極 2 と接する面に垂直方向に形成する。また、図 6 に示すように、酸化剤極 3 の電解質板 1 と接する面に酸化剤ガス供給溝 7 を設けてもよい。さらには、酸化剤ガス供給溝 7 は電解質板 1 や燃料極 2 に接していなくともよい。このように、燃料極 2 や酸化剤極 3 に直接、酸化剤ガス供給溝 7 を形成することによっても、酸化剤ガスを円滑に流すことができる。なお、これら以外の構成、すなわち液体燃料導入路 10 等は、前述した実施例の燃料電池と同様な構成とされている。そして、上記構成とすることにより、部品点数をより削減することができるため、より一層小形化を図ることができる。

【0096】また、上記したように燃料極 2 と酸化剤極 3 とが直接接するような構成とする場合には、燃料極 2 から酸化剤極 3 に液体燃料が引き込まれることを防止す

る必要がある。酸化剤極 3 に液体燃料が引き込まれると、酸化剤ガスが流れにくくなり、電池反応を阻害することになるためである。上記した酸化剤極 3 への液体燃料の侵入を防止する方法としては、基本的には酸化剤極 3 となる多孔質体の孔径を、液体燃料を毛管現象で引き込まないような大きさに制御すればよい。ただし、適用する機器によっては、上記孔径を毛管現象で液体燃料を引き込むような大きさにしなければならない場合がある。そのような場合には、酸化剤ガス供給溝 7 が燃料極 2 または酸化剤極 3 のいずれに形成されているかにかかわらず、燃料極 2 となる多孔質体の酸化剤極 3 側の面の孔を塞げばよい。ただし、酸化剤極 3 に酸化剤ガス供給溝 7 を設ける場合、酸化剤極 3 の溝 7 を除く燃料極 2 側の面の孔を塞いでもよいが、液体燃料が酸化剤ガス供給溝 7 の側面を通して酸化剤極 3 に侵入するおそれがあり、この場合は酸化剤極 3 の燃料極 2 との接触面および酸化剤ガス供給溝 7 の側面の孔を塞ぐことが好ましい。

【0097】上記孔を塞ぐ方法としては、燃料極 2 と酸化剤極 3 との導通を阻害しない材料をスラリー状にして塗布したり、当該面に研磨や研削等の加工を施し、その際に多孔質体に生ずる塑性変形で孔を塞ぐ方法や、さらには電子ビームやレーザにより当該面を熔融、凝固させる方法等が挙げられる。また、酸化剤ガス供給溝 7 を酸化剤極 3 に形成する場合には、燃料極 2 と酸化剤極 3 との界面に、液体燃料を通さない例えば金属板等の導電性材料を挟むことによっても、酸化剤極 3 に液体燃料が侵入することを防止することができる。

【0098】ところで、上記した各実施例の燃料電池は、いずれも液体燃料導入路 10 中の液体燃料が多孔質体である酸化剤極 3 の端部や電解質板 1 の端部に直接接する構造となっている。特に、酸化剤極 3 は、多孔質体でなければガスを電解質板 1 に供給できないため、その端部で液体燃料と接する場合には、液体燃料が酸化剤極 3 に毛管力で引き込まれ、引き込まれた液体燃料は酸化剤ガスの通路を閉塞させることとなる。従って、液体燃料が酸化剤極 3 の端部から入り込むのを防ぐ必要がある。

【0099】酸化剤極 3 への液体燃料の侵入の防止は、基本的には酸化剤極 3 となる多孔質体の孔径を、液体燃料を毛管力で引き込まないような大きさに制御すればよい。ただし、適用する機器によっては、上記孔径を毛管力で液体燃料を引き込むような大きさにしなければならない場合がある。このような場合の液体燃料の侵入防止は、例えば酸化剤極 3 の液体燃料導入路 10 側の面の孔を塞いだり、あるいは酸化剤極 3 の液体燃料導入路 10 と接する面をシール部材で覆う等の方法により行う。これらの具体的な方法としては、例えば金属、無機物、セラミックス、有機物等の板、箔、膜等で側面を被覆したり、これらの単独もしくは複合粉末等をスラリー状に塗布する方法等が例示される。また、前述した塑性変形を

利用する方法や溶融、凝固させる方法を適用することも可能である。

【0100】また、後者の酸化剤極3の側面をシール部材で覆う方法としては、セパレータ5やチャンネル等を用いる場合には、例えば図7に示すように、酸化剤極3および電解質板1の側面に位置するように、燃料極2とチャンネル兼用セパレータ5とでシール部材14を挟む方法が挙げられる。この場合、シール部材14が電子伝導性を持っていると、燃料極2間の短絡が起って出力が得られなくなるため、シール部材14は絶縁性材料で形成する。なお、シール部材14は、必ずしも燃料極2とチャンネル兼用セパレータ5との間に挟まなければならないものではなく、例えば燃料極2間に挟んだり、あるいは酸化剤極3の側面のみに挟むこともできる。

【0101】また、セパレータやチャンネル等を用いない場合には、例えば図8に示すように、燃料極2間に同様なシール部材14を挟むことにより、酸化剤極3の側面をシール部材で覆うことができる。この際、シール部材14を酸化剤極3の側面のみに挟むこともできる。

【0102】ところで、起電部4を積層したスタック6(13)では、起電部4間の電気的な接触を確保するため、スタック6(13)を締め付けなければならない。この場合、上記シール部材14をゴム弾性を有する材料で構成することにより、換言すれば起電部4を締め付けた際に、起電部4部品やチャンネル兼用セパレータ5

(以下、スタック構成部品と記す)間に挟んだシール部材14がゴム弾性的に変形することにより、上記した電気的な接触を確実に得ることができると共に、液体燃料のシール効果を得ることができる。

【0103】すなわち、スタック構成部品間に挟む材料が変形しない剛体材料の場合、この剛体材料の厚さがそれにより覆われるスタック構成部品の厚さより薄ければ、スタック構成部品と剛体材料との間に隙間ができるため、液体燃料のシールはできない。逆に、剛体材料の厚さがそれにより覆われるスタック構成部品の厚さより厚ければ、スタック6(13)を締め付けても、酸化剤極3や電解質板1等の間に隙間ができて、電気的な接触が確保できなくなる。原理的には、上記した厚さが同じであれば、電気的な接触と液体燃料のシールの両立は可能であるが、実際には起電部4部品の厚さを厳密に一定にすることは困難である。

【0104】これに対して、スタック構成部品間に挟むシール部材14にゴム弾性を持たせることにより、スタック6(13)を締め付けた際にシール部材14の変形で、スタック構成部品の厚さとシール部材14の厚さの差を吸収させることができる。これにより、電気的な接触と液体燃料のシール性を確実に得ることが可能となる。ゴム弾性材料としては、例えば生ゴムやテフロン製のゴム等、ゴム弾性を発揮するものであれば種々の材料を使用することができる。

【0105】また、上述したようにスタック構成部品間にシール部材14を挟む場合、酸化剤極3への液体燃料の侵入をさらに確実に防止するためには、図9に示すように、酸化剤極3とシール部材14との間に隙間15を形成し、シール部材14と酸化剤極3とが直接接しないような構成とすることが効果的である。これにより、万一シールの不具合部から液体燃料が洩れた際にも、液体燃料が直接酸化剤極3に引き込まれるのを避けることができる。さらに、液体燃料の酸化剤極3への混入防止を確実にするには、酸化剤極3の側面の孔を塞ぐことである。

【0106】なお、酸化剤極3の液体燃料導入路10と反対側の側面は、ゴム弾性を有するシール部材を必ずしも設ける必要はなく、絶縁性の電池収納部材の一部をシール材として兼用してもよい。この場合、酸化剤極3への液体燃料の侵入を防ぐ観点から、少なくとも酸化剤極3の端部と電池収納部材との間に隙間を設けることが好ましい。

【0107】ところで、図1ないし図9においては、燃料極2、電解質板1および酸化剤極3が平面で接している場合を示したが、電池面積を大きくするために、それぞれの接触面を曲線状としてもよい。図10には、燃料極2と電解質板1との接触面が波状である場合を示す。波状面は、燃料極2と電解質板1との接触面、もしくは酸化剤極3と電解質板1との接触面の少なくとも一方に形成されていればよいが、電池反応の観点からは燃料極2と電解質板1との接触面が波形をしていることがより好ましい。

【0108】また、本発明の燃料電池においては、さらに燃料極の電解質板と接する面に、垂直方向の溝を設けることにより、燃料極での液体燃料の分解反応により生じた二酸化炭素を効率よく排出させることができる。

【0109】本発明の燃料電池においては、前述したように、スタック6(13)は起電部4間の電気的な接触を確保するために締め付けなければならない。この締め付けには、従来の燃料電池と同様な方法を適用することも可能であるが、図11に示すようにスタック16を、絶縁性を示しかつゴム弾性を有する材料で形成した電池締め付け部材17で締め付けるような構成とすることも可能である。このような電池締め付け部材17を用いることにより、スタック16の締め付けを容易にかつ確実に行うことが可能となる。

【0110】上記したように電池締め付け部材17を用いる際、その内寸法はスタック16を締め付けるために、スタック16の外寸法より小さくする。そして、電池締め付け部材17を広げ、その中にスタック16を挿入した後、電池締め付け部材17を広げている力を解放し、ゴム弾性材料の復元力でスタック16を締め付ける。この場合、液体燃料導入路10は、図11に示すように、電池締め付け部材17に設けてもよいし、電池締



め付け部材17とは別部品として形成することも可能である。

【0111】ところで、上記したゴム弾性を示す材料で形成した電池締め付け部材17は、前述の各実施例で示したメタノール燃料電池に限らず、各種の燃料電池に使用することができる。ただし、ゴム弾性材料の耐熱温度が燃料電池の運転温度以上であることが適用条件となる。このようなことから、一般的な耐熱性ゴム材料を使用する場合には、上述したメタノール燃料電池をはじめとして、例えばリン酸型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池、アルカリ性電解液型燃料電池、ヒドラジン燃料電池等に適用することが可能である。また、ゴム弾性を示す材料としては各種のゴムに限らず、金属製スプリング等を用いることも可能である。このような場合には、熔融炭酸塩型燃料電池や固体電解質型燃料電池等にも適用することができる。

【0112】上述したゴム弾性を示す材料で形成した電池締め付け部材を、一般的な燃料電池に適用する場合には、例えば図12に示すように、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板、さらに必要に応じてガスチャンネルを有する起電部(セル)を、必要に応じてセパレータを介して複数積層したスタック18の周囲を、上述した実施例と同様に、ゴム弾性を示す材料で形成した電池締め付け部品19で締め付ける。

【0113】図12では、スタック18の4周囲から電池締め付け部品19で均一に締め付けた例を示したが、締め付け力は少なくともスタック18の積層方向に加わるような構成であればよい。すなわち、スタック18を締め付ける本来の目的は、各電池部品間の接触をよくし、部品間の接触抵抗に起因する電気抵抗を極力小さくすることにあるため、その締め付け力は少なくともスタック18の積層方向に加わっていればよい。そこで、図13に示すように、スタック18の積層方向にゴム弾性部品20aを設けた電池締め付け部品20等を用いることも可能である。

【0114】図12に示したように、スタック18の外周面全てをゴム弾性材料で覆う場合には、電池締め付け部品19は断熱材としても機能する。また、図13に示したように、スタック18の側面の一部を開放するような電池締め付け部品20の場合には、その開放部20bから電池反応で生じた熱を外部に逃がすことができる。これらは、燃料電池の使用形態に応じて選択することができ、例えば初期の稼働性の向上を図る場合や、燃料電池からの放熱が周囲の部品等に対して悪影響を及ぼすような場合には、図12に示したような電池締め付け部品19が好適である。また、過度の蓄熱が燃料電池に悪影響を及ぼすような場合には、図13に示したような電池締め付け部品20が好適である。なお、図12に示したような電池締め付け部品19を用いる場合には、別途燃料電池の冷却機構を設けて使用することもできる。

【0115】また、図12や図13に示した電池締め付け部品19、20を用いる場合に、スタック18の面方向の締め付け力が大きすぎると、スタック18の角部に過度の力が加わり、角部が損傷を受ける可能性がある。このため、基本的にはスタック18の面方向への力で、角部が損傷しない範囲に締め付け力を調整する必要があるが、スタック18の角部を剛性材料で覆った後、電池締め付け部品19、20で締め付けることが好ましい。特に、図14に示すように、スタック18より大面積の剛性部材21を、スタック18の積層方向の両端面に設置し、その上からゴム弾性材料からなる電池締め付け部品19(20)で締め付けることによって、スタック18の各角部18aにかかる力をほとんど無視できる程度にまで低減することができる。なお、剛性材料がセル間を短絡させるような構造の場合、例えば剛性材料がスタック18の角部を囲むように折り込んだ構造の場合には、スタック18との間で絶縁を図る必要がある。ただし、剛性材料を電気の取り出し板と兼用する場合には、導電性の1枚板であることが好ましい。

【0116】電池締め付け部品の構造としては、図12や図13に示したものに限らず、上述したように、少なくともスタックの積層方向をゴム弾性で締め付けられる構造であればよく、例えば図15や図16に示すように、ゴム弾性材料と剛性材料とを組み合わせる電池締め付け部品を構成することも可能である。

【0117】図15は、スタック18の積層方向の両端面にそれぞれ剛性部材22を配置し、これら剛性部材22間を、スタック18の側面を覆うようなゴム弾性部品23で接続すると共に、スタック18を積層方向に締め付けた構造を示している。また、図16は、スタック18の積層方向の両端面にそれぞれ剛性部材22を配置し、これら剛性部材22を含めた周囲を帯状のゴム弾性部品24で締め付けた構造を示している。このように、ゴム弾性材料と剛性材料との組み合わせは、少なくともスタックの積層方向がゴム弾性で締め付けられていればよく、各種の組み合わせを使用することができる。

【0118】上述したような各種の電池締め付け部品は、スタック18が外部マニホールド方式であればマニホールドの上から締め付けてもよい。この場合、図11に示したように、電池締め付け部品の一部をマニホールドと兼用することもできる。

【0119】また、上述した各種の電池締め付け部品は、スタックを締め付けるために、少なくともスタックの積層方向に対応する内寸法を、スタックの積層方向外寸法より小さくする必要があり、実際に締め付けを行う場合には、電池締め付け部品を一旦広げ、その中にスタックを挿入した後、電池締め付け部品を広げている力を解放しなければならない。この際、電池締め付け部品を広げ、かつスタック挿入後に力を解放することを容易にするために、図17に示すように、電池締め付け部品2

5の内側4隅に広げるための切り欠き25aを設けておくことが好ましい。上記した4隅の切り欠き25aに電池締め付け部品25を広げるための棒を差し込み、力を解放した後に棒を引き抜くことによって、容易にスタックを締め付けることが可能となる。また、図14に示したように、スタック18より大面積の剛性部材21を両端面に設置し、電池締め付け部品19とスタック18との間に形成される空間を利用して、電池締め付け部品19を広げると共に、力の解放を容易にすることもできる。

【0120】なお、上述した電池締め付け部品に用いるゴム弾性材料としては、絶縁性を有すると共に、スタックの積層方向に必要な締め付け力が得られるものであれば、種々のゴム材料を用いることができ、例えば生ゴムやテフロン製ゴムが例示される。また、燃料電池の種類によって、耐熱性、耐酸性や耐アルカリ性を有するゴム材料を使用する。

【0121】上述したようなゴム弾性でスタックの少なくとも積層方向を締め付ける電池締め付け部品を用いることによって、従来のボルト締め方式等に比べて、締め付け作業が容易になり、かつ締め付け部品自体の小形、軽量化を図ることができるため、燃料電池の小形化に大きく寄与する。また、締め付け力を容易に調整することができるため、各種の燃料電池に対する対応が容易である。

【0122】また、本発明の燃料電池は、前述したように燃料極2および酸化剤極3における触媒層の有無等に限定されるものではないが、毛管力で燃料極2に液体燃料を供給する構成であるため、燃料極2側の酸化反応の効率を高めると共に、生成するプロトンの移動性を高めることが好ましい。このような要求を満たす方法としては、例えば燃料極2を、耐熱耐酸性の担持体上に概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも燃料酸化触媒の表面に耐熱耐酸性のプロトン伝導性物質を存在させた燃料酸化触媒粒子で構成する方法が挙げられる。

【0123】上述したような燃料酸化触媒粒子の具体例としては、

(a) 耐熱耐酸性の担持体上に、概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも該燃料酸化触媒の表面を耐熱耐酸性のプロトン伝導性薄膜で覆った燃料酸化触媒粒子。

【0124】(b) 耐熱耐酸性の担持体上に、概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも該燃料酸化触媒の表面を耐熱耐酸性を有する高分子ネットワークでプロトン伝導性物質を保持させた薄膜で覆った燃料酸化触媒粒子等が例示される。

【0125】上記(a)および(b)のいずれにおいても、燃料極2は基本的には、燃料酸化触媒を担持したカーボン粒子やTiカーバイド等からなる担持体の多孔質体によ

って構成される。具体的には、上記燃料酸化触媒を担持した担持体からなる燃料酸化触媒粒子を、ポリテトラフルオロエチレンのような疎水性樹脂結合剤により保持した多孔質体によって構成する。そして、上記燃料酸化触媒粒子が上記(a)および(b)のいずれかの薄膜で覆われているものである。上記燃料酸化触媒としては貴金属触媒、例えばPt、Pd等の白金族金属と共に、Pt-Ru合金、Pt-Au合金、Pt-Sn合金、Pt-Re合金、Pt-Mo合金、Pt-Ti合金等を用いることができる。

【0126】上記(a)の燃料酸化触媒粒子は、図18に示すように、カーボン粒子やTiカーバイド等の耐熱耐酸性を有する導電性粒子からなる担持体粒子26の表面に、上記したような燃料酸化触媒27を島状に存在させ、この燃料酸化触媒27および担持体粒子26の表面を耐熱耐酸性のプロトン伝導性薄膜28で覆ったものである。プロトン伝導性薄膜28は、少なくとも燃料酸化触媒27の表面を覆っていれば効果は得られるが、図18に示すように、担持体粒子26の表面を含めて全体をプロトン伝導性薄膜28で覆うことによって、担持体粒子26の腐食をも防止することができ、長寿命化を図ることが可能となる。

【0127】上記したプロトン伝導性薄膜28は、耐熱耐酸性の材料であれば有機材料、無機材料を問わない。その中でも、有機系の含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂が好適である。また、プロトン伝導性薄膜28の膜厚は、1μm以下とすることが好ましい。膜厚があまり厚いと、逆に反応を阻害する可能性がある。燃料酸化触媒の表面をプロトン伝導性薄膜で覆う方法としては、上記したようなイオン交換樹脂を溶液化し、これを被覆する方法が一般的であり、かつ簡便である。中でも厚さ1μm以下の極めて薄く、かつ均一な薄膜を形成する方法として、溶液化したイオン交換樹脂を用いた電解被覆法が優れている。

【0128】また、上記(b)の燃料酸化触媒粒子は、図19に示すように、上記(a)と同様な担持体粒子26の表面に島状に存在させた燃料酸化触媒27および担持体粒子26の表面を、耐熱耐酸性を有する高分子ネットワーク29内にプロトン伝導性物質30を保持させた薄膜31で覆ったものである。

【0129】上記した高分子ネットワーク29としては、耐熱耐酸性を有すると共に、担持体や燃料酸化触媒との結合力に優れるものであれば種々の高分子材料を用いることができる。担持体や燃料酸化触媒との結合力を考慮すると、特に電解重合によるポリアニリン、ポリピロール、ポリフェニレンサルファイド等が好適である。また、この高分子ネットワーク29中に保持されるプロトン伝導性物質30は、耐熱耐酸性の材料であれば種々の材料を用いることができ、例えばプロトン伝導性を有

するモノマーやポリマーが用いられる。プロトン伝導性モノマーとしては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタジンスルホン酸等のフッ素化スルホン酸の誘導体、 $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 等のフッ素化二リン酸の誘導体、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 等のフッ素化スルホン酸の誘導体が例示される。また、同様な性質を有するプロトン伝導性ポリマーとしては、有機系の含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂等が例示される。実際上は、ナフィオン117(商品名、デュポン社製)やDOW膜(商品名、ダウ・ケミカル社製)等を溶液化し、これに含まれるポリマー分子を高分子ネットワークに保持させることによって用いる。

【0130】このような高分子ネットワーク29でプロトン伝導性物質30を保持した薄膜31の形成方法としては、上述したように電解重合を用いることが好ましい。例えば、燃料酸化触媒を担持する担持体により、多孔質状の電極基体を作製し、これを電解重合の一方の電極として、高分子ネットワーク材料およびプロトン伝導性物質を含む電解浴中に投入し、上記電極と対極間に通電して電解重合を行う。これにより、プロトン伝導性物質を内部に取り込みつつ高分子ネットワークが形成され、かつそのような物質が電極基体内に取り込まれる。このような電解重合によって、担持体上の燃料酸化触媒表面は、高分子ネットワークでプロトン伝導性物質を保持する薄膜によって覆われる。この際、電解重合はパルス状の電流を流して行うことが好ましい。これにより、電極基体の $\mu\text{m}$ オーダーの微細孔内に、効率よくプロトン伝導性物質を保持する高分子ネットワークを取り込ませることができる。なお、プロトン伝導性物質は、燃料電池の電解質中に予め添加しておき、電池反応時に高分子ネットワーク中に取り込ませることもできる。また、膜厚は流す電流量で制御可能であり、上記(a)におけるプロトン伝導性薄膜28と同程度とすることが好ましい。上述したような燃料極を用いた燃料電池では、図20に示すように、燃料極中の燃料酸化触媒27の表面を覆う耐熱耐酸性のプロトン伝導性薄膜28や耐熱耐酸性を有する高分子ネットワーク内にプロトン伝導性物質を保持させた薄膜31が、液体燃料の酸化反応により生成したプロトン( $\text{H}^+$ )の移動通路として機能するため、毛管現象で燃料極に引き込んだ液体燃料を高効率で反応させることができ、燃料極の高性能化を図ることが可能となる。さらに、プロトン伝導性を有する薄膜28、31中のプロトンの存在によって、燃料を例えばメタノール+水系とすることが可能となる。よって、燃料電池構成材料の耐酸性を考慮する必要がなくなりコスト低減に寄与する。また、構成材料の寿命特性も向上する。また、さらにプロトン伝導性を有する薄膜28、31が、ナフィオン117で代表されるような含水性膜の場合に

は、燃料(例えばメタノール+水または希硫酸)を気体として供給しても膜の吸水性により、燃料酸化触媒能を発揮することができる。

【0131】次に、本発明の目的の第一である簡素化かつ小形化された燃料電池の具体例およびその評価結果について述べる。

#### 【0132】実施例1

図1に示した構成を有する液体燃料電池を、以下に示す要領で作製した。まず、平均孔径が $20\mu\text{m}$ の $60\text{mm}\times 50\text{mm}$ の多孔質体を燃料極2として用いると共に、平均孔径が $30\mu\text{m}$ の同形状の多孔質体を酸化剤極3として用い、これらで電解質板1を挟持した。これらを、酸化剤ガス供給溝7の形状が深さ $0.7\text{mm}$ 、幅 $10\text{mm}$ である金属板製のチャンネル兼用セパレータ5を介して、積層数が10となるように積層してスタック6を作製した。なお、酸化剤極3の液体燃料導入路10と接する面の孔は、研磨紙で研磨して塞いだ。また、液体燃料導入路10の形状は隙間 $1\text{mm}$ とした。

【0133】このようにして得た液体燃料電池に、液体燃料としてメタノールと希硫酸との混合液を導入したところ、燃料極2全面に液体燃料が供給され、また空気も円滑に流れ、良好に電池反応を進行させることができた。

【0134】また、燃料極2となる多孔質体の内表面に酸化被膜を設けて、同様に燃料電池を作製したところ、より液体燃料の供給を円滑に行うことができ、さらに良好に電池反応を進行させることができた。

【0135】酸化被膜の形成による毛管力の向上を測定するために、以下の試験を行った。表面に酸化被膜を形成した2枚の銅板を、両板の隙間が $1\text{mm}$ となるようにして模擬燃料導入路を作製し、これをメタノール中に浸漬し、酸化被膜のない銅板の場合と比較した。その結果、酸化被膜を有する銅板では、メタノールの上昇高さが酸化被膜がない銅板の上昇高さの約5倍となった。また、同じ距離までメタノールが上昇するまでの時間を測定したところ、酸化被膜を有する銅板は酸化被膜がない銅板の約 $1/8$ であった。次に、平均孔径が $20\mu\text{m}$ のニッケル多孔質体の内表面に酸化被膜を形成した後、側面以外の表面の酸化被膜を研磨で除去し、これをメタノール中に浸漬して、メタノールの上昇高さが $10\text{mm}$ の高さまでメタノールが上昇するまでの時間を測定した。その結果、酸化被膜を有するNi多孔質体では、酸化被膜のないNi多孔質体に比べて、上昇高さは約3倍、時間は約 $1/5$ であった。以上の試験結果から、毛管力の向上に酸化被膜の形成が有効であることが分かる。

【0136】さらに、上記液体燃料電池において、図9に示すごとく燃料極2間に厚さ $5\text{mm}$ のテフロンゴム製シール部材14を配置すると共に、図11に示すごとくゴム製の電池締め付け部材17でスタック6(16)を締め付ける以外は、同様にして液体燃料電池を作製した。

この液体燃料電池に対しても、同様に液体燃料の供給を行ったところ、酸化剤極 3 には液体燃料は侵入せず、シール部材 14 の効果を確認することができた。また、スタック構成部品間には緩みもなく、電池締め付け部材 17 の有用性が確認できた。

#### 【0137】実施例 2

上記実施例 1 においては、チャンネル兼用セパレータ 5 の燃料極側の面に、深さ 0.5mm、幅 0.5mm の液体燃料供給溝 12 を設ける以外は、同様の液体燃料電池（図 3 に示した燃料電池）を作製した。この液体燃料電池に対しても、同様に液体燃料の導入を行ったところ、燃料極 2 全面に液体燃料がスムーズに供給され、良好に電池反応を進行させることができた。

#### 【0138】実施例 3

図 4 に示した構成を有する液体燃料電池を、以下に示す要領で作製した。まず、平均孔径が  $20\mu\text{m}$  の  $60\text{mm} \times 50\text{mm}$  の多孔質体に、深さ 0.7mm、幅 1.0mm の酸化剤ガス供給溝 7 を形成すると共に、溝形成面の孔を研磨紙で研磨して塞いで燃料極 2 とした。また、平均孔径が  $30\mu\text{m}$  の同形状の多孔質体の一側面の孔を研磨紙で研磨して塞いで酸化剤極 3 とした。これらで電解質板 1 を挟持し、積層数が 10 となるように積層してスタック 13 を作製した。なお、液体燃料導入路 10 の形状は、隙間 1.5mm とした。

【0139】このようにして得た液体燃料電池に、液体燃料としてメタノールと希硫酸との混合液を導入したところ、燃料極 2 全面に液体燃料が供給され、また空気も円滑に流れ、良好に電池反応を進行させることができた。

【0140】また、実施例 1 と同様に、酸化被膜の効果およびシール部材 14 の効果を確認したところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。さらに、酸化剤極 3 に酸化剤ガス供給溝 7 を形成して、同様な液体燃料電池（図 5 に示した燃料電池）を作製したところ、同様な結果が得られた。

【0141】次に、本発明における燃料酸化触媒の具体例およびその評価結果について説明する。

#### 【0142】実施例 4

燃料酸化触媒の原材料として、 $100\text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する熱処理済み導電性カーボンブラック Vulcan XC-72R（商品名、キャボット社製）に白金触媒を 20 重量% 担持させたものを用意した。この燃料酸化触媒原料の表面に、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の一つであるナフィオン 117（商品名、デュボン社製）を溶液状にしたナフィオン溶液（ナフィオン 117 を低級アルコールと水の混合溶媒に溶かしたもの、濃度約 5 重量%）を透析することにより得られた希釈ナフィオン溶液（濃度約 0.01 重量%）を用いて、膜厚約  $1\mu\text{m}$  のプロトン伝導性薄膜を形成した（以下、修飾触媒と呼ぶ）。

【0143】上記した修飾触媒を、ポリテトラフルオロエチレン水系懸濁液 TFE-30（商品名、デュボン社製）中に超音波によって分散させた。次に、この混合懸濁液に三塩化アルミニウムを添加して、綿状の塊を凝集析出させた。この修飾触媒（乾燥重量基準で 70%）とポリテトラフルオロエチレンとを含む綿状の混合塊を、カーボンペーパー上に担持させ、プレス後乾燥させ、窒素中  $300^\circ\text{C}$  で 20 分間焼成して電極とした。得られた電極は、電極単位面積（ $1\text{cm}^2$ ）当たり 1.5mg の白金を含むように調整した。

【0144】このようにして得た燃料極を用い、かつ 1 モル硫酸に 1 モルメタノールを加えた水溶液を液体燃料として、 $60^\circ\text{C}$  にて燃料極ハーフセル特性を測定した。その結果、燃料極の限界電流密度は  $100\text{ mA}/\text{cm}^2$  と、分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

#### 【0145】比較例 1

実施例 4 と同様の燃料酸化触媒の原材料をプロトン伝導性膜で覆うことなく、それ以外は実施例 4 と同様に燃料極を得た。得られた燃料極のハーフセル特性を実施例 4 と同様に測定したところ、燃料極の限界電流密度は  $60\text{ mA}/\text{cm}^2$  であった。

#### 【0146】実施例 5

実施例 4 と同一の燃料酸化触媒を用意し、この燃料酸化触媒原料をポリテトラフルオロエチレン水系懸濁液 TFE-30（商品名、デュボン社製）中に超音波によって分散させた。次に、この混合懸濁液に三塩化アルミニウムを添加して、綿状の塊を凝集析出させた。この触媒原料（乾燥重量基準で 70%）とポリテトラフルオロエチレンとを含む綿状の混合塊を、カーボンペーパー上に担持させ、プレス後乾燥させ、窒素中  $300^\circ\text{C}$  で 20 分間焼成して電極基体とした。

【0147】次に、上記電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって電解重合を行い、高分子ネットワーク内にプロトン伝導性モノマーが保持された薄膜を、触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性モノマーとしてはトリフルオロメタンスルホン酸を用いた。まず、アニリン 1 モル/1 とトリフルオロメタンスルホン酸 2 モル/1 との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入した。電解重合液の温度を  $0^\circ\text{C}$  に保ちながら、 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流で 5 分間通電した後、さらに  $20\text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流で 10 分間通電して電解重合を行った。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にトリフルオロメタンスルホン酸が保持された薄膜を触媒の表面に形成し、燃料極用電極を得た。

#### 【0148】実施例 6

実施例 5 と同様に作製した電極基体を用いると共に、高分子ネットワーク内に実施例 5 のプロトン伝導性モノマーに代えてプロトン伝導性ポリマーが保持された

薄膜を、実施例5と同様な電解重合によって触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性ポリマーとしてはナフィオン117（商品名、デュボン社製）を用いた。電解重合の条件は、トリフルオロメタンスルホン酸をナフィオン117に変更する以外は同一とした。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にナフィオン117が保持された薄膜を触媒の表面に形成し、燃料極用電極を得た。

【0149】上記により得た実施例5および実施例6の電極の燃料極ハーフセル特性を、実施例4と同様にしてそれぞれ測定した。その結果、実施例5の燃料極の限界電流密度は102 mA/cm<sup>2</sup>、実施例6の燃料極の限界電流密度は95 mA/cm<sup>2</sup>と、いずれも分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

#### 【0150】実施例7

実施例5と同様にして作製した電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって電解重合を行った。なお、高分子ネットワークおよびプロトン伝導性モノマーは、実施例5と同材質とした。まず、アニリン1モル/1とホウフッ化水素酸2モル/1との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入し、実施例5と同一条件で電解重合を行った。このようにして、ポリアニリンネットワーク膜を触媒の表面に形成した。

【0151】このようにして得た燃料極を用い、かつ1モル硫酸に1モルメタノールを加えた水溶液にトリフルオロメタンスルホン酸を1 vol%添加したものを液体燃料として、60℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。

#### 【0152】実施例8

実施例7と同様にして作製した電極を用いると共に、1モル硫酸に1モルメタノールを加えた水溶液にナフィオン117を1 vol%添加したものを液体燃料として、60℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。

【0153】実施例7および実施例8の限界電流密度は、それぞれ98 mA/cm<sup>2</sup>、93 mA/cm<sup>2</sup>であり、いずれも分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

#### 【0154】実施例9

実施例5と同様に作製した電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって、実施例5とは若干異なり矩形パルス電流を印加しながら電解重合を行い、高分子ネットワーク内にプロトン伝導性モノマーが保持された薄膜を、触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性モノマーとしてはトリフルオロメタンスルホン酸を用いた。まず、アニリン1モル/1とトリフルオロメタンスルホン酸2モル/1との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入した。電解重合液の温度を0℃に保ちながら、矩形パル

ス電流を用いて通電電流量5m クーロン/cm<sup>2</sup>でパルス電解重合を行った。この時の条件としては、電流密度5 mA/cm<sup>2</sup>、パルスオンタイム5msec、パルスオフタイム20msec (duty cycle: 0.2)である。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にトリフルオロメタンスルホン酸が保持された薄膜を触媒の表面に形成して、燃料極用電極を得た。

#### 【0155】実施例10

実施例9と同様にして作製した電極基体を用いると共に、高分子ネットワーク内に実施例9のプロトン伝導性モノマーに代えてプロトン伝導性ポリマーが保持された薄膜を、実施例9と同様な電解重合によって触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性ポリマーとしてはナフィオン117（商品名、デュボン社製）を用いた。電解重合の条件は、トリフルオロメタンスルホン酸をナフィオン117に変更する以外は同一とした。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にナフィオン117が保持された薄膜を触媒の表面に形成し、燃料極用電極を得た。

【0156】上記により得た実施例9および実施例10の電極の燃料極ハーフセル特性を、実施例4と同様にしてそれぞれ測定したところ、これらの燃料極の限界電流密度は、それぞれ105 mA/cm<sup>2</sup>、103 mA/cm<sup>2</sup>であり、いずれも分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

#### 【0157】実施例11

実施例5と同様にして作製した電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって電解重合を行った。なお、高分子ネットワークおよびプロトン伝導性モノマーは、実施例9と同材質とした。まず、アニリン1モル/1とホウフッ化水素酸2モル/1との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入し、実施例9と同一条件で電解重合を行った。このようにして、ポリアニリンネットワーク膜を触媒の表面に形成した。

【0158】このようにして得た電極を用い、かつ1モル硫酸に1モルメタノールを加えた水溶液にトリフルオロメタンスルホン酸を1 vol%添加したものを液体燃料として、60℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。このハーフセル特性は、実施例7とほぼ同等の特性が得られた。

#### 【0159】実施例12

実施例11と同様にして作製した電極を用いると共に、1モル硫酸に1モルメタノールを加えた水溶液にナフィオン117を1 vol%添加したものを液体燃料として、60℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。このハーフセル特性は、実施例8とほぼ同等の特性が得られた。

【0160】以上説明したように、本発明の燃料電池によれば、ポンプやブロー等を用いることなく、液体燃料



および酸化剤ガスを円滑に供給することができる。これにより、システムの簡易化と構造の簡素化が達成でき、よって従来困難とされていた小形の燃料電池を提供することが可能となる。

【0161】次に、本発明の目的の第二の、即ち燃料電池の動作に伴って生成する水の排出に関する本発明の実施態様を以下に述べる。

【0162】図面を用いて本願発明に適した小形燃料電池の一例を示す。

【0163】小形燃料電池の構造の一例を示す斜視図を図21に示す。基本的には燃料電池本体32と、燃料カートリッジと33、燃料拡散室34および発生する水の回収及び拡散を容易にするための水回収室35とからなっている。以下、これらの構成内容を詳細に説明する。

【0164】図22に燃料電池本体32の斜視図を示す。燃料電池本体32は図22に示すような燃料電池の発電部が積層された積層された構造となっている。図22に示すように燃料電池本体32は電解質36、燃料極37、酸化剤極38、からなる起電部が積層され、各起電部はセパレータ39で分離されている構成となっている。

【0165】酸化剤極38は、生成した水を吸収するため多孔体より成っている。また燃料極37も特別な動力なしに燃料の供給を行うために、多孔体構造とし毛細管現象を利用してメタノール等の液体燃料供給を行うことが燃料電池の小形化を行う上で好ましい。

【0166】また、図21において35は水回収室で、発生する水の回収を容易にするための部所であり、この中に多孔体（水回収ウィック）を配置する。

【0167】水回収ウィックは、酸化剤極38に接する様設けられている。また水回収ウィックは、酸化剤極よりも平均細孔径が小さい多孔体を用いられている。

【0168】燃料供給は燃料カートリッジ33を用いて行う。図23に図21に示した燃料電池の断面図を示す。カートリッジ33は燃料収納スペース40と水収納スペース41の2室に分離し、それぞれ燃料（水を同時に必要分だけ含む）と燃料電池本体から生成する水を入れることができる。水収納スペースの内部41には無機または有機繊維等からなる多孔体を予め入れておく。前記水回収室内35のウィックは、燃料カートリッジを装置した際には燃料カートリッジ内の水収納スペース410の水保持ウィックと接するようにする。このとき水保持ウィックは前記水回収ウィックよりも平均細孔径が小さい多孔質体を用いる。

【0169】このような構造をとることで、生成した水は最終的に燃料カートリッジ33へ回収される。水回収室35は独立に存在しなくてもよく、燃料電池本体の構造中に形成することもできるが、この場合でも水回収ウィックはその中に配置しておくことが必要である。

【0170】一方、燃料の供給についても毛細管現象を

利用して行う場合には以下に示す構造にすることが好ましい。燃料電池本体の燃料導入側面には燃料拡散室34を設け、この中に無機あるいは有機繊維等からなるウィックを入れておく。ウィックは燃料極の燃料導入面と接しており、燃料カートリッジから供給される燃料は一度この燃料拡散室34のウィックに供給されてから、毛細管の作用で燃料極へ分配される。なお、燃料拡散室34は必ずしも燃料電池本体と別個に存在する必要はなく、燃料電池本体の構造中に形成しておいてもよい。また、燃料拡散ウィックは必ずしも配置しなくてもよく、液体状態の燃料が燃料電池本体の燃料導入面に直接送られてもよい。

【0171】上述したような燃料カートリッジは燃料本体に装着・脱着自在な構造とすることが好ましい。装着したときには燃料収納スペースと燃料拡散室の燃料拡散ウィックが接触して燃料が供給され、同時に水回収室の水回収ウィックと水収納スペースの水保持ウィックとが接触できるような構造とする。逆に、脱着した場合は、それらの接触がたたれ、燃料カートリッジ側と燃料分散室および水回収室側とが遮断され、それぞれが外界と遮断できるような構造とする。

【0172】以上のような形で燃料の供給又は水の回収に使用される多孔体（ウィック）は、毛細管の作用、すなわち表面張力の作用で液体を吸引する構造となっており、このとき、それぞれの多孔体を、その平均細孔径の値が液体の流れ方向に向かって、徐々に小さくなるように配置することで、液体の流れをスムーズにできる。平均細孔径が小さくなることはそれだけ表面張力によって液体を引っ張る力が大きくなる。したがって、多孔体を連続的に配置し、それぞれの多孔体の平均細孔径が徐々に小さくなるようにすれば、その方向に向かって流体はスムーズに流れることになる。

【0173】この場合、たとえば、燃料供給経路に関しては、燃料拡散ウィック（無機・有機繊維など）の平均細孔径を100μm程度、燃料極（ニッケル等の金属多孔体）を30μm程度とする。一方、水の回収経路に関しては、酸化剤極（ニッケル等の金属多孔体）の平均細孔径を50μm程度とし、水回収ウィック（無機・有機繊維など）は30μm程度としておくことで、それぞれの流体に関してその必要な方向への流動をスムーズに行える。これらのウィックの平均細孔径は保持させるべき燃料電池の性能に合わせて適宜、変えることができる。

【0174】また、このとき、多孔体の多孔度は、流体の流れ方向に向かって徐々に大きくなるように配置することが好ましい。多孔度が大きくなると、多孔度中に保持可能な流体の体積が多くなり、流体の移動速度を速やかにすることができる。ただし多孔体に関しては、平均細孔径（D）、比表面積（S<sub>p</sub>）、多孔度（E）は、 $D = (1/S_p) \cdot (4E/(1-E))$

の関係にあり、上記の関係式を満たす様、多孔体の比表

面積及び多孔度を選定する必要がある。

【0175】上記の前述の燃料電池の構成例には回収した酸化剤極からの水を、燃料カートリッジ中の水収納スペース中に回収する小型燃料電池について示したが、場合によっては、回収した水を、燃料電池の外部に散逸させることもあり得る。

【0176】図24に酸化剤極より回収した水を外部に散逸させる場合の小型燃料電池の構成の一例を示す斜視図を示す。

【0177】具体的には、燃料電池本体32と、燃料カートリッジ33と水散逸機構43と動力器44水回収室35（図示せず）より成る。また、一対の正極及び負極の端子42を適当な位置に配置している。燃料電池本体32は、図22に示される燃料極、酸化剤極、電解質層からなるg起電部が積層されている。

【0178】水散逸機構43は、酸化剤極で生成した水を散逸させるための機構を収納している。動力器44は、水散逸機構を作動させるための動力器、あるいは電子回路を収納している。図25は、図21を燃料カートリッジ33の方向から見た燃料電池を、燃料電池本体120が存在する場所で切断した場合の断面を示す。

【0179】4は水回収室であり、酸化剤極で発生する水の回収及び拡散を容易にするための部所で、この中に多孔体（ウィック）を配置する。水回収ウィックは酸化剤極よりも平均細孔径が小さく燃料電池本体32中の酸化剤極に接する様設けられている。

【0180】図25に示した水回収室35へ送られる水は、水蒸気と水の両者が含まれ、燃料電池の運転条件によってその存在量比が異なる。水蒸気についてはそのまま散逸するので問題はなく、いま問題としているのは水の形態で生成するものである。水回収室35内に存在させた多孔体（水回収ウィック）は、多孔度が50%以上になるようにし、水拡散機構によって多孔の間に捕獲された水が散逸しやすい状況にしておく。

【0181】水の散逸機構43としては、小型の横流ファンを備え、これを作動させて水の散逸を行う方法が適用できる。

【0182】また小形の横流ファンのかわりに圧電体からなる振動素子を備えその振動によって生成水を霧散させてもよい。

【0183】またヒータ機能を設けて生成水の一部を加熱させて体積膨張させ、これにより、排水弁を作動させ残りの生成水を強制的に排出させてもよい。

【0184】圧電体からなる振動素子は生成水を霧散させるが、気化させないので気化熱は必要としない。圧電体からなる振動素子自体は極めて小型薄型に伴うことができる。したがって小型高効率という特徴を損なうことがない。

【0185】生成水の一部だけを気化させる方法では、全部気化させるのに比較して格段に少ないエネルギーで

すむ。

【0186】次にこれまでに述べてきた構成の燃料電池の作動をスムーズに行われるようにするために好ましい燃料極、電解質層、酸化剤極の詳細な構造を図26に示す。

【0187】燃料極37に関しては、燃料の導入面45はスタックする方向を除いた4側面のうち1側面だけとし、この面から対向する面の方向に向け、電解質層36と接する燃料極37平面上の途中から炭酸ガスを逃がすための複数の溝46を形成する。燃料は多孔体の中を毛細管によってスムーズに運ばれて全面に拡散し、反応によって生じた炭酸ガスは溝46を通して外部に運ばれる。この場合、燃料が外部へ漏洩することを防止するために、燃料供給を行わない他の3側面47、48、49の表面孔を閉塞しておく。

【0188】一方、酸化剤極38も同様な多孔体で構成するが、この場合は、燃料極の燃料が導入される方向と同一側面50の表面の孔は完全に閉塞しておき、この面からの燃料の進入を防ぐ。そして、電解質層36と接する側の酸化剤極面には直行する方向に複数の溝51を形成し、この溝の切込みは孔を閉塞した側面以外の3側面52、53、54まで届くように形成しておく。この3側面は空気を取り込むためのものであり、少なくともそのうち2側面以上から実際に空気を取り込むようにする。ここで酸化剤極で生成する水は多孔体の孔を閉塞した面と隣合う一つの側面（この場合、54）から逃がすようにする。空気を3側面から取り入れる構造は、酸素の濃度を高めて燃料極反応よりも遅い酸化剤極反応速度を上げるためである。

【0189】以上、本願発明の酸化剤極に生ずる水の回収、排出を含めた小形燃料電池の例について述べてきた。上記の例においては、いずれも燃料電池本体への燃料の供給に燃料カートリッジを用いて小型、携帯機器に適した構造となっている。

【0190】機器によって必要とする電圧が異なる場合があり、高い電圧を要する場合は、積層する燃料電池の起電部の数を増加させる必要がある。または、機器によっては発電体の形状に対する要求から、燃料電池を一例の配置のみでは済まされないことがある。その場合は、図27に示すように、燃料カートリッジ33の収納位置の周囲に燃料電池本体32の燃料供給面が集合する構造とし、その燃料拡散室34が設置されるようにする。このことにより、燃料供給の通路が短くなると同時に、水回収室35からの距離も近くなり、信頼性の高い発電体が得られる。

【0191】本願発明によれば特別な動力を用いることなく酸化剤極上に生成した水はすみやかに除去され、効率良く燃料電池の運転を持続させることができる。

【0192】特に固体高分子膜を電解質として用いた場合には、作動温度が100℃以下であり、生成する水は

ほとんど液体状であるが本発明によれば、液体状態の水は特にすみやかに除去することができる。また、燃料電池を傾ける、逆さにする等動かした場合にも一旦回収した水の飛散・逆流は防止でき、小型、携帯用機器の電源として適した燃料電池となる。

【0193】また前述したように、燃料の供給にも多孔質体による毛細管現象を利用した燃料供給法を用いた燃料電池は、燃料の供給、水の排出にも特別な動力を必要としていないため、いっそう小形化が可能となる。

【0194】本発明の第3の目的を達成するための発明は、燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層を有する起電部を備え、複数の起電部が直列に接続され、各起電部の燃料極が共通の燃料流路から燃料が供給されかつ各起電部の燃料極の電極面が前記燃料流路に面しているか、または、各起電部の酸化剤極が共通の酸化剤流路から酸化剤が供給されかつ各起電部の酸化剤極の電極面が前記酸化剤流路に面している構造の燃料電池であって、前記電解質層が吸水性もしくは保水性物質を含有していることを特徴とする燃料電池である。

【0195】図28に図示した燃料電池の構成図により、以下に説明する。

【0196】本発明に係る燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層を有する起電部を備え、複数の起電部が直列に接続され、各起電部の燃料極が共通の燃料流路から燃料が供給されかつ各起電部の燃料極の電極面が前記燃料流路に面しているか、または、各起電部の酸化剤極が共通の酸化剤流路から酸化剤が供給されかつ各起電部の酸化剤極の電極面が前記酸化剤流路に面している構造の燃料電池とは、例えば、図28に示される様に酸化剤極38、燃料極37、及び電解質層60から構成される起電部55を、燃料極が同一面上にある様に横並びに並べ、隣り合った起電部55の燃料極37と酸化剤極38を、接続用導電体57で接続することにより直列に接続した構造が挙げられる。このような構造の電池においては、燃料は両起電部共、共通の燃料流路58から燃料極37の電極面に供給される。また、酸化剤である空気は、両起電部共通の酸化剤流路59から酸化剤極38の電極面に供給される。

【0197】またこの他にも、円筒型の起電部を直列に接続した構造の燃料電池が挙げられる。図29に本発明に係る別の燃料電池の断面構成図を示す。起電部55は円筒状であり円筒の内側から燃料極37電解質層36、酸化剤極38が形成されている。

【0198】1つの起電部55は外側の酸化剤極38が別の起電部の内側にある燃料極37と接する様、重ねられて構成されている。このような構造の燃料電池において燃料は円筒の内側に形成される燃料流路58に供給され燃料極37の電極面に供給される。酸化剤である空気は、円筒の外側から酸化剤極38に供給される。また燃料極を円筒の外側とし、酸化剤極を円筒の外側にし、円

筒の外側から燃料を供給する構造もある。

【0199】図44に本発明に係る別の燃料電池の斜視図を示す。

【0200】1つの起電部55は円筒状であり円筒の内側から燃料極37、電解質層36、酸化剤極38が形成されている。このような円筒状の起電部55が複数個、接続用導電体57により直列に接続されている。このような構造の燃料電池において、燃料は円筒状の各起電部の内側に形成される燃料流路58に供給され、燃料極37の電極面に供給される。酸化剤である空気は、円筒の外側の、各起電部共通の酸化剤流路59から酸化剤極38表面に供給される。また、このように円筒状の起電部を並べた構造の燃料電池において、燃料極を同筒の外側とし、酸化剤極を円筒の外側となる様に構成し、円筒の外側の各起電部共通の燃料流路から燃料を供給する構造もある。

【0201】従来燃料極に供給する燃料、又は酸化剤極に供給する酸化剤等の反応物質に水や電解質を混入させることは不可避であり、これらがイオン伝導担体となる電解質として作用するため、通常上記のような構成の燃料電池では複数の起電部間の電圧ロスも除去不可能なものとなってきた。

【0202】この問題を解決する手段として、本願発明においては、起電部の電解質層として通常の電解質の主構成物質であるイオン交換能を有する化合物の他に膜内に水分を供給・保持し、あるいは濃度勾配にしたがって水分を通過させ得る吸水性もしくは保水性物質を並存させたものを用いていることを特徴としている。

【0203】本発明の燃料電池に用いる電解質層の構成及び機構を模式図によって説明する。図30にプロトン導電性の固体高分子を用いた電解質層の構造模式図を示す。図30において、電解質層60は、固体高分子電解質61内に吸水性もしくは、保水性物質62が保持されている。

【0204】図31にこの電解質内での物質移動の模式図を示す。図31で明らかなように本発明に係る電解質層は高分子固体電解質本来のイオン（プロトン）導電性を示すと共に、吸水性もしくは保水性物質の働きにより自ら吸水性ないし保水性を示すため酸化剤表面で生成した水を速やかに吸収して電極に常に反応物質と接触できる状態に保ち、同時に膜内および燃料極表面の乾燥を防止する働きも示す。

【0205】つまり、燃料極側で生成したプロトンは、固体高分子電解質のプロトン導電性により参加剤側（矢印63の方向）に輸送される。また、酸化剤側で生成した水は、吸水性もしくは保水性物質の働きにより、矢印64のごとく、燃料極表面及び電解質内に送られ水分が保持される。

【0206】以上のように本発明に係る電解質層は自ら吸水性ないし保水性を示すため一方の電極触媒表面で生

成した水を速やかに吸収して触媒表面を常に反応性物質と接触できる状態に保つ共に、吸収した水は電解質中に濃度勾配にしたがって拡散し、他方の電極表面の乾燥を防止する働きも示す。さらにこの過程において電解質自体も外部からの水分の添加無しに常に有効なイオン解離、イオン伝導特性を維持できるという優れた性質を示す。

【0207】したがって、この電解質層を用いた燃料極では、供給する反応物質中には水を混入させずに電解質中に水を供給出来、また、酸化剤極において生じた水はすみやかに吸収されるため、電解質層以外でのイオン伝導を小さく抑えることができる。

【0208】本発明に係る吸水性もしくは保水性物質としては、澱粉、アクリロニトリル共重合体、架橋アクリル酸塩、架橋ポリエチレンオキサイド等の吸水性高分子化合物、シリカヒドロゲル、変成蛋白質（ゼラチン）等のゲル状化合物などが利用できる。

【0209】また、電解質としては、固体高分子電解質の場合に本願発明の顕著な効果が得られる。

【0210】固体高分子電解質としては、プロトン導電性固体高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion（米国Du Pont 社製）スルホン酸基を有するポリスチレン系の陽イオン交換膜が挙げられる。このような起電部を用いることにより、本発明の骨子である酸化剤極および燃料極に供給する反応物質のいずれの中にも電解質として作用する物質を不可避混入量以上は含まず、かつ複数の起電部の端部を互いに直列に接続した構成である燃料電池を実現することができる。

【0211】次に、複数の発電素子の端部を互いに直列に接続する方法としては各発電素子の集電体を溶接・導電性接着剤などにより直接接続する方法、反応物質の混合や漏れ電流を防止するために導電板などを介して接続する方法、あるいは起電部を作製する際に複数の起電部を予め直列接続されるように一体化させて作製する方法などが採用できる。

【0212】さらに、これらの方法において電解質の漏れを抑えるために複数の起電部の接続部分を撥水处理することも有効である。

【0213】次に本願の目的の第4に関する発明について以下に説明する。本発明はメタノールなどの炭素含有燃料を燃料極に直接供給する。例えばメタノール燃料電池に係り、燃料極に前記炭素含有燃料供給した際に生じる燃料極表面の被毒を抑制するためのものである。

【0214】本願の第4の目的に関する発明は、燃料極と酸化剤極及びこれら両電極に挟持された電解質層を備えた燃料電池において、燃料極をアノードに接続させる機構を備えたことを特徴とする燃料電池である。

【0215】すなわち本発明においては、燃料電池の運転時に燃料極表面の被毒生成物を生じた場合に、燃料極

に対極を接続し、アノードに接続させる前記被毒生成物を酸化除去するものである。それにより、長時間安定した出力の得られる燃料電池となる。

【0216】さらに通常燃料電池においては、燃料極、酸化剤極電解質極からなる起電部を複数個直列に接続して用いている。この場合は、前記分極操作を各発電部ごとにローテーションして行うことが好ましい。運転を中断することなく、被毒生成物の除去が行える。

【0217】以下に本発明の第2、第3および第4の目的を達成する本発明の燃料電池に関して、実施例を説明する。

#### 【0218】実施例13

図24に示すような燃料電池による発電体を構成した。定格としては作動電圧3V6Wで10hの容量（60Wh）とした。燃料電池本体中に積層された起電部の数は8個である。各起電部の構造は図22に示す通りである。

【0219】固体高分子電解質36は厚さ100μmの商品名ナフィオンを使用し、その両側の表面に白金触媒を無電解メッキ法により付着させ、PTFE（テフロン）の分散液をスプレーにて適量付与した。その両側から図22に示す構造の燃料極37および酸化剤極38を配置して、ニッケル板からなるセパレータ39を用いた、燃料極37、酸化剤極38とも板状Niの多孔体を使用し、燃料極は細孔径分布が40～60μmの範囲にあり、中央値で50μm程度の平均細孔径を持っている。カソードは同様に50μm程度の平均細孔径をもっている。なお、固体高分子電解質層と接する燃料極と酸化剤極の表面には、やはり白金の触媒と適量のPTFEを付与した。燃料極37の燃料を含浸させる面と同一面にある酸化剤極と固体高分子電解質膜36およびセパレータ39の側面は、（酸化剤極についてはその面の孔を閉塞した後）耐アルコール性の保護膜を塗布して、そこからはアルコールが侵入しないようにした。図25に図21に示した燃料電池の断面図を示す。

【0220】燃料拡散室34は樹脂製で、この内部に樹脂性繊維多孔体（材質フェノール樹脂の微粒子とポリエステル布織布の複合材料で、平均細孔径100μm程度）からなる燃料拡散ウィックを入れておく。一方、水回収室35はやはり同一材料の樹脂性多孔体（平均細孔径40μm程度、多孔度50%程度）の水回収ウィックを挿入しておく。水散逸機構43としては横流ファンを使用した。

【0221】燃料カートリッジにはモル数比で、メタノール：水＝1：2を入れた（理論的には1：1であるが固体高分子電解質をウェットに保持するために水を倍量とした）。

#### 【0222】比較例2

比較例2として、次のような発電体を構成した。すなわち、実施例13と同様の構成の発電体であるが、酸化剤

極 38、水回収ウィックの平均細孔径がやはり  $50\text{ }\mu\text{m}$  を用いた構造の燃料電池を構成した。

#### 【0223】比較例3

比較例3として、次のような発電体を構成した。すなわち、実施例13と同様の構成の発電体であるが、水回収ウィックを取り付けなかった点が異なった燃料電池を構成した。

【0224】以上の電池を常温で、2A放電にて作動させた結果を図32に示す。比較例2、比較例3では放電が短時間で終了し、定格どおりの特性が出なかった。これは生成した水が十分に速く燃料電池本体から取り除かれないうえに、水が滞留し後続の反応を阻止したためと考えられる。

【0225】これらに対して実施例13では定格どおりの放電が可能であった。放電中に電圧が少しづつ低下したが、全く問題のないほどであった。さらに、燃料がすべて使用し尽くした。

【0226】なお、上記実施例で述べた材料は、それだけで留まらず、多くの材料が使用可能である。例えば、燃料極や酸化剤極に使用する材料は、ニッケル金属に限らず、耐酸性のある材料、例えば、ステンレス系材料、アルミニウムないしは銅をベースにした合金、あるいはタングステン、チタン等のパルプ金属材料でもよく、さらには炭素材料、あるいはSiC等の複合材料からなる多孔体であればよい。あるいは樹脂多孔体の表面を適当な耐酸性の金属等で被覆した材料でもよい。その場合、多孔度としては30～80%程度、平均細孔径としては $1\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当である。これらの下限値以下になると実質十分な多孔を実現できなくなり、液体が含浸して行かないようになる。また上限値を越えると材料の機械的強度が低下し、また多孔そのものが大きくなりすぎて液体保持材料としての意味がなくなる。

【0227】また、ウィックについても、材質は種々のものが使用可能であり、概ね親水性の材質が液体を運ぶためには好ましい。但しこの場合、ショート液絡や短絡の原因になるので、材質には導電性はあってはならない。樹脂では、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、天然セルロース等のフェルト、不織布、織布などが好ましい。多孔度としてはやはり、下限は30%程度、上限は95%程度が好ましい。

【0228】この場合は下限値以下では実質上の液体保持量が低下し、上限値以上では液体保持力が低下してウィックの役割を果たさなくなる。

#### 【0229】実施例14

市販のパールオロカーボンスルホン酸ポリマーからなる固体高分子電解質膜（商品名：Nafion<sup>®</sup> 米国Du Pont社製）の溶液（Aldrich社製）と吸水性ポリマーである澱粉、ポリアクリル酸ナトリウム重合体の低分子量オリゴマー水溶液とから製膜した。製膜は高分子電解質と吸

水性ポリマーが固形分比率9:1になるように両溶液をガラス板上で混合・展開した後、加熱処理して重合の完結と乾燥を行った。この膜の両面に白金担持カーボン粉末とフッ化炭素の混合体からなる触媒層と集電体としてニッケルメッシュを熱圧着し、起電部とした。

【0230】実施例14では10cm、3cmの寸法にこの起電部を4個作製し、各々の長端辺をニッケルリボンを通じて接続し、平面4直列の発電体を作製した。図33はこの発電体の概形を示す。図33において、37は燃料極、38は酸化剤極、60は固体高分子電解質と吸水性ポリマーからなる電解質層、57はニッケルリボンからなる接続用導電体である。図34は上記起電部間の接続部を示す断面図である。図34において37は燃料極、38は酸化剤極、60は電解質層、56は集電体、57は接続用導電体である。集電体56と、接続用導電体57との接続部分はテフロンディスパージョン65を塗布、焼付して撥水処理をほどこした。この発電体を用いて模擬燃料電池を製造した。その模式図を図35に示す。まず、上記発電体66を模擬セル容器67に収納し、電極両面に空気および燃料を供給するための空気室38、空気入口69、空気出口70及び燃料室71、燃料入口72、燃料出口73を設け、模擬燃料電池を作成した。電極両面に空気および燃料を供給して発電特性を試験した。

#### 【0231】実施例15

実施例15では実施例13と同様に作製した発電体の起電部間の接続部分の全面にテフロンディスパージョン65を塗布・焼き付けして撥水処理を行ない、模擬燃料電池を作製した。この場合の接続部分の模式図を図36に示す。

#### 【0232】実施例16

また、図37に示すようにニッケルメッシュを二つの起電部間で共通に使用するようにしたほかは実施例13と同様にして発電体を作りこれを実施例16とした。

【0233】以上実施例14～16の模擬燃料電池の燃料室に水素ガスを空気に空気を供給した場合の開放電圧と $0.2\text{ A/cm}^2$  通電時の電圧を表1に示す。

#### 【0234】比較例4

固体高分子電解質中に吸水性ポリマーを含まない以外は、実施例8と同じ模擬燃料電池を用い、その燃料室に80℃の温水中に通過させた水素ガスを供給した他は実施例13と同様の方法で電圧を測定した結果を表1に併記する。

#### 【0235】比較例5

実施例12～14に用いたのと同じ発電素子を5cm・5cmの寸法に切断し、正負両極室となる2枚のニッケル粉末の多孔性焼結板で挟んだ。これを4組作製し、各々の間にニッケル板を挟んで積層して模擬燃料電池を作製した。この模擬燃料電池についても燃料極側に水素ガスを酸化剤極側に空気を供給した場合の電圧を測定し、表1



に示す。

【0236】

\*【表1】

\*

番 号	開路電圧 (mV)	200 mA/cm <sup>2</sup> 閉路電圧 (mV)
実施例14	405	285
実施例15	415	300
実施例16	405	290
比較例4	385	265
比較例5	400	280

また、実施例14と比較例4の模擬燃料電池についての ※【0237】

およその寸法比較を行い、結果を表2に示す。 ※【表2】

番号	単位発電 素子面積 (cm <sup>2</sup> )	200mA/cm <sup>2</sup> 時 出力 (mW)	模擬燃料 電池体積 (cm <sup>3</sup> )	発電素子面積 当りの体積 (cm)	出力当りの 体積 (cm <sup>3</sup> /W)
実施例14	30	57	約12	0.4	211
比較例4	25	56	約31	1.24	554

以上のように、本発明の燃料電池は同数の発電部を積層しても比較例のような従来型の積層方法もしくは従来行われてきたようなイオン源となり得る湿潤反応物質を供給する場合より高電圧で、かつ体積的にも小さく有利であることが分かる。

【0238】さらに、実施例14の模擬燃料電池の燃料★

★室に60℃に加熱したメタノールを供給して直接発電を行った場合と、メタノールに同体積の水を加えて同様の発電を行った場合の電圧を表3に示す。

【0239】

【表3】

供給燃料	開路電圧 (mV)	60 mA/cm <sup>2</sup> 閉路電圧 (mV)
メタノール	2.80	1.65
メタノール+水(1:1)	2.70	1.50

表3に示されるように、燃料極メタノールを供給した場合でも燃料電池が作動することがわかる。したがって、本発明の燃料電池は、各電極部間の電圧をロスの原因となる水を燃料と共に供給する必要がなく、電圧ロスを低減することができることは明らかである。

【0240】実施例17

まず図38に示す燃料電池を試作した。起電部74は固体高分子電解質75を挟んで燃料極76と酸化剤極77を配した構造となっており、さらにその外側にはそれぞれ燃料室71および空気室68を設けてある。また燃料室71内には、燃料極をアノードに分極させるときの対極78が設置してある。ここで、燃料極、酸化剤極および対極にはすべて白金を、固体高分子電解質には市販のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion：米国Du pont 社製）を用いた。アノライトとしてはメタノール1mol / 1、硫酸1mol / 1の水溶液を用いた。

【0241】このセルを用いて20 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で放電特性を調べた。このとき100分ごとに放電を中断して、2Vの外部直流電源79に燃料極76と対極78をつなぎ、3分間分極操作を行い、電極をリフレッシュさせた。

【0242】比較例6

比較として、この分極操作を行わないものについても放電特性を調べた。

【0243】結果を図39に示す。連続して放電を行った比較例6では、時間の経過と共に出力電圧が低下して行くのに対し、途中に分極操作を行った実施例5の場合は1000分経っても高い出力電圧を維持している。

【0244】実施例18 比較例7

実施例17の起電部を10セル積層した電池を試作した。この積層セルについて、実施例17と同条件で放電特性を調べた。ただしこの場合、リフレッシュ操作は、放電中の各セルのうちから、セルを1つだけ放電回路か

ら外して分極させ残りのセルは放電を続けられるようにし、この動作を各セルでローテーションさせ、出力が中断しないようにした。また分極のための電源は、積層しているセルから取り、外部の電源を用いていないでも良いようにした。システムの概要と回路を図 40 に示す。この図では、No. 3 セルをリフレッシュしている例を示した。すなわち、放電回路から No. 3 セルをはずすため、スイッチ (A) を切り換え、さらにセルの燃料極を分極するため、スイッチ (B) を切り換え、放電中に No. 4, No. 5, No. 6 のセルから並列に電源を取り一定時間分極させた。そしてこのスイッチング操作を積層した各セルでローテーションさせた。分極は、実施例 11 と同様 100 分間ごとに 5 分間行った。なお図中破線ワ

ク内のスイッチング回路は、集積回路にまとめ小型化することができる。

【0245】このように構成した電池と、比較として(比較例 7)、全く分極操作を行わないものについてその放電特性を図 41 に示す。

【0246】実施例 17 と同様に、実施例 18 の場合も、1000 分経っても高い出力電圧を連続して維持している。

【0247】

【発明の効果】以上詳述した如く、本願発明によれば、小型化に適した高効率な燃料電池を提供することができる。

【0248】すなわち、本願の目的の第 2 に関する発明によれば、特別な動力を用いることなく、酸化剤極表面に生じた水をすみやかに回収することができる。しかも、多孔体を用いて吸収するため、可動式の電源として使用しても、回収した水の逆流、飛散などが生じないため、小形機器用の電源として適した構造である。

【0249】また、本願の目的の第 3 に関する発明によれば、小型化に適した横並び型、円筒型等の構造の燃料電池において、発明部間の電圧のロスが減少し高効率の電源を得ることができる。

【0250】また、本願の目的の第 4 に関する発明によれば、小型燃料電池の燃料として適したメタノール燃料を用いた場合に、燃料表面の被毒現象を抑え、長時間安定した出力の得られる燃料電池が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例によるセパレータを有する燃料電池の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 2】図 1 に示すチャンネル兼用セパレータの変形例を説明するための図。

【図 3】本発明のセパレータを有する燃料電池の他の実施例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 4】本発明の一実施例によるセパレータを省いた燃料電池の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 5】本発明のセパレータを省いた燃料電池の他の実施例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 6】本発明のセパレータを省いた燃料電池のさらに他の実施例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 7】図 3 に示す燃料電池の変形例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 8】図 4 に示す燃料電池の変形例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 9】図 7 に示す燃料電池をさらに変形させた例の要部構成を示す断面図。

【図 10】本発明の燃料電池の変形例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図 11】本発明の燃料電池の締め付け構造を示す一部切り欠き斜視図。

【図 12】本発明の締め付け構造を有する燃料電池の構成を模式的に示す図。

【図 13】本発明による燃料電池の締め付け構造の他の例を模式的に示す図。

【図 14】図 12 および図 13 に示す燃料電池の締め付け構造の変形例を示す図。

【図 15】本発明による燃料電池の締め付け構造のさらに他の例を示す図。

【図 16】本発明による燃料電池の締め付け構造のさらに他の例を示す図。

【図 17】電池締め付け部品の変形例を示す図。

【図 18】本発明の燃料電池における燃料酸化触媒粒子の一例の要部構成を示す断面図。

【図 19】本発明の燃料電池における燃料酸化触媒粒子の他の例の要部構成を示す断面図。

【図 20】本発明の燃料電池に用いられる燃料酸化触媒での電極反応を説明するための断面図。

【図 21】本発明の水回収機構を含む小形燃料電池の構造を示す斜視図。

【図 22】図 21 の小形燃料電池に使用される燃料電池本体の斜視図。

【図 23】図 21 の小形燃料電池の構成を示す断面図。

【図 24】本発明の回収水散逸機構を含む小形燃料電池の構成を示す斜視図。

【図 25】図 21 の小形燃料電池の構成別の方向からみた断面図。

【図 26】本発明の水回収機構を含む小形燃料電池の燃料極、電解質層、酸化剤極の構成を示す斜視図。

【図 27】本発明の回収水散逸機構を含む小形燃料電池の構成を示す斜視図。

【図 28】本発明の燃料電池の起電部の配列構成の一例を示す構成図。

【図 29】本発明の燃料電池の起電部の配列構成の一例を示す構成図。

【図 30】電解質層の構造模式図。

【図 31】電解質層中の物質移動を示す模式図。

【図 32】本発明の実施例 13 及び比較例 3 および 4 に係る燃料電池の時間-電圧特性図。

【図 3 3】実施例 1 4 に係る発電体の概略図。

【図 3 4】実施例 1 4 に係る発電体の接続部分の概略図。

【図 3 5】実施例 1 4 に係る模擬燃料電池の断面図。

【図 3 6】実施例 1 5 に係る発電体の接続部分の概略図。

【図 3 7】実施例 1 6 に係る発電体の接続部分の概略図。

【図 3 8】実施例 1 7 に係る燃料電池の構成を示す回路図。

\* 【図 3 9】実施例 1 7 に係る燃料電池の時間-電圧特性図。

【図 4 0】実施例 1 8 に係る燃料電池の構成を示す回路図。

【図 4 1】実施例 1 8 に係る燃料電池の時間-電圧特性図。

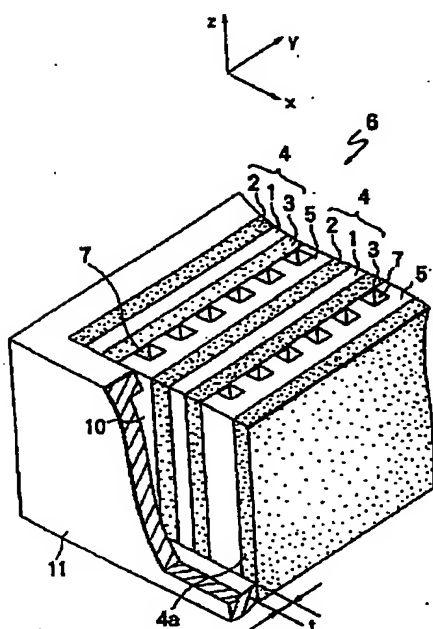
【図 4 2】従来の燃料電池の概略図。

【図 4 3】燃料電池の積層構造を示す斜視図。

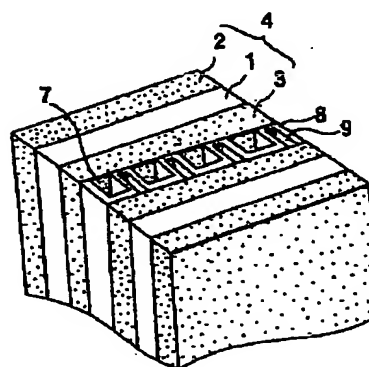
【図 4 4】本発明の燃料電池の起電部の配列構成の一例を示す構成図。

\* 10

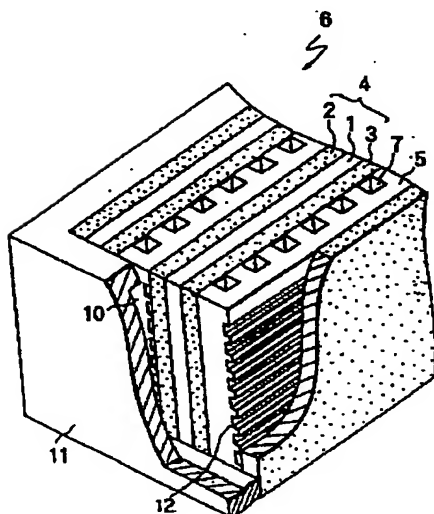
【図 1】



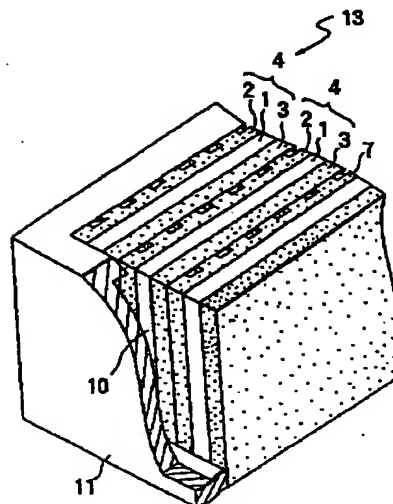
【図 2】



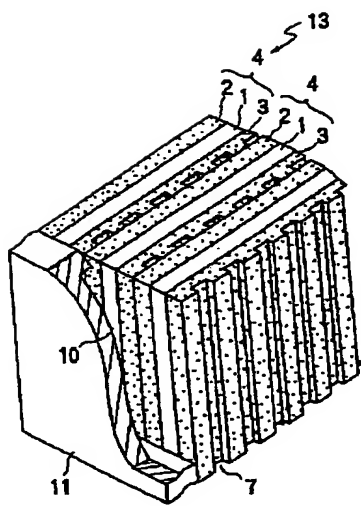
【図 3】



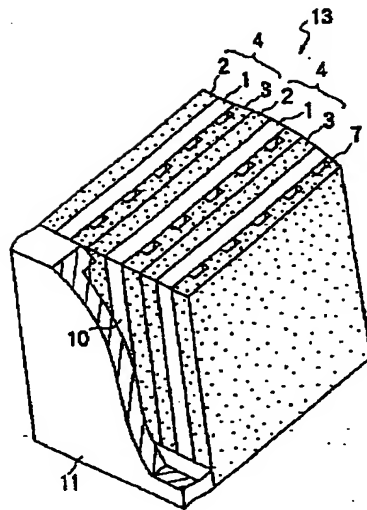
【図 4】



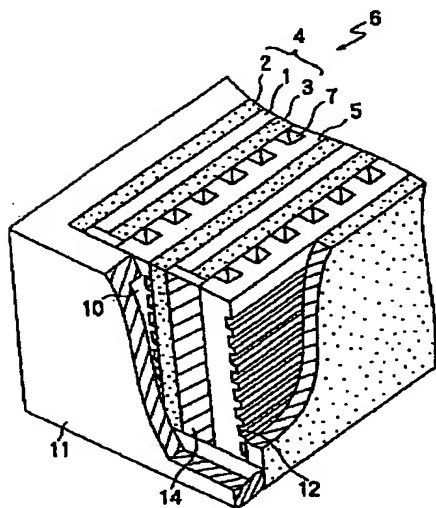
【図5】



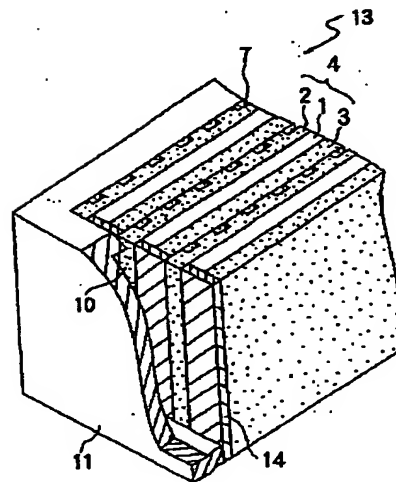
【図6】



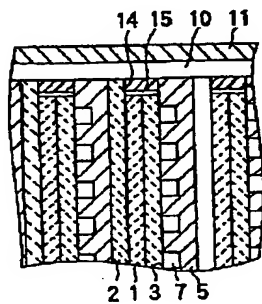
【図7】



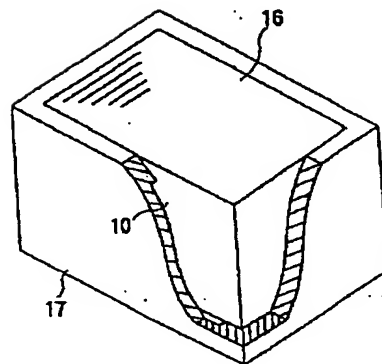
【図8】



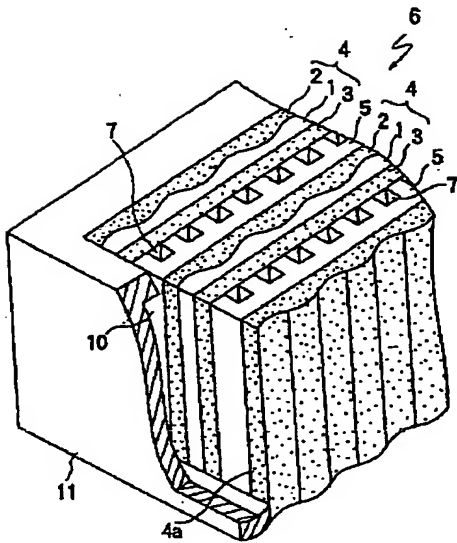
【図9】



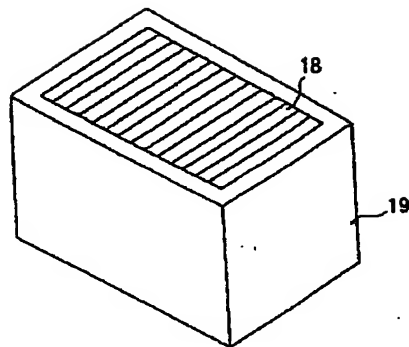
【図11】



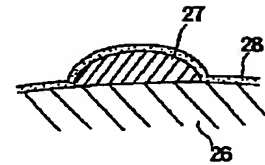
【図10】



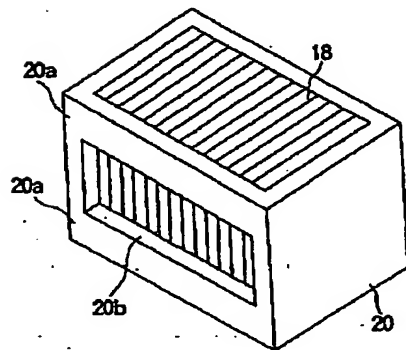
【図12】



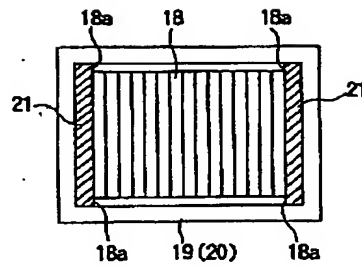
【図18】



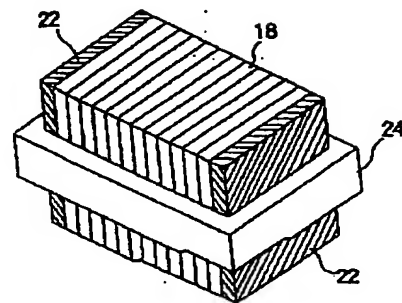
【図13】



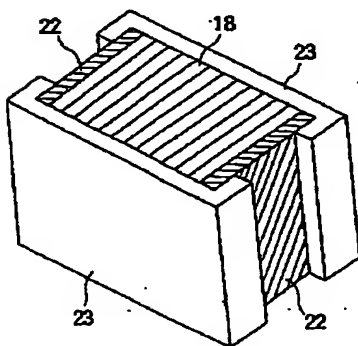
【図14】



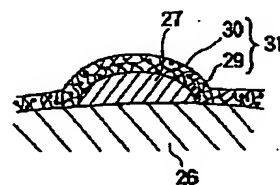
【図16】



【図15】

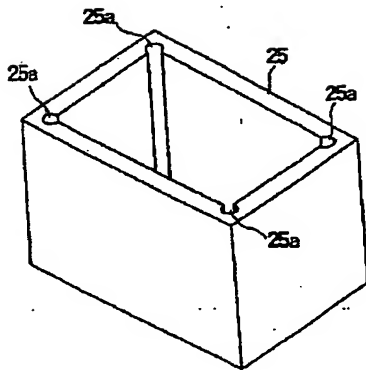


【図19】

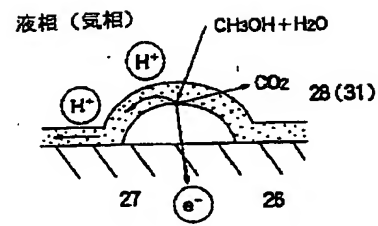




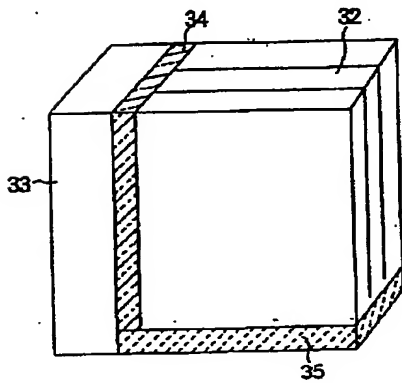
【図17】



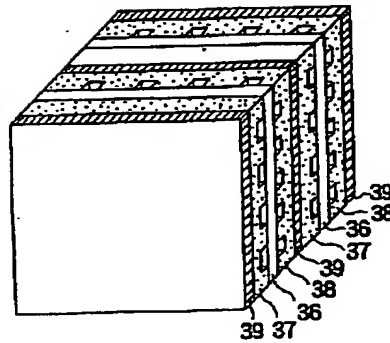
【図20】



【図21】

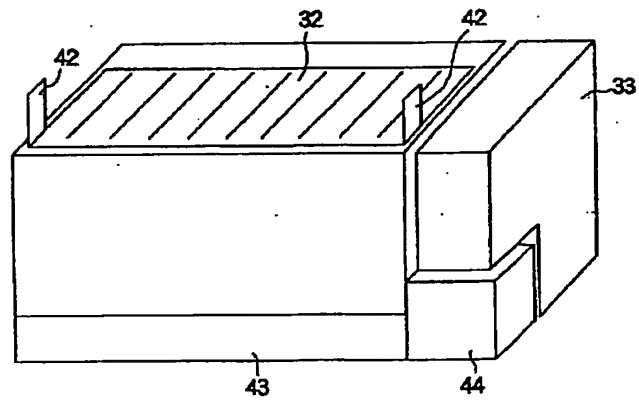
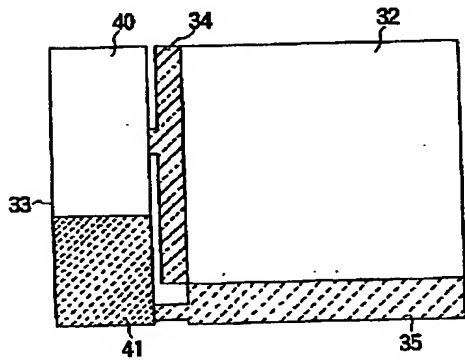


【図22】

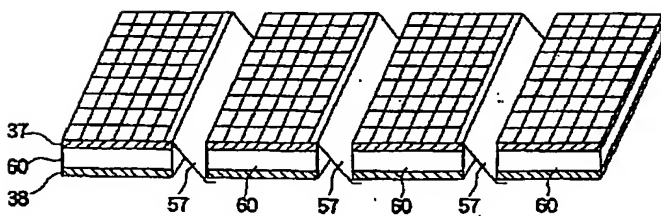


【図24】

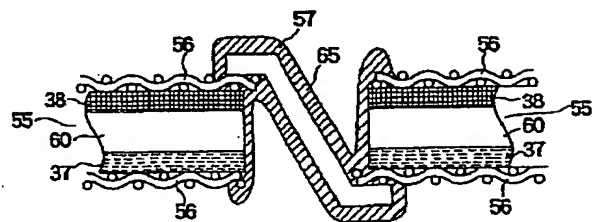
【図23】



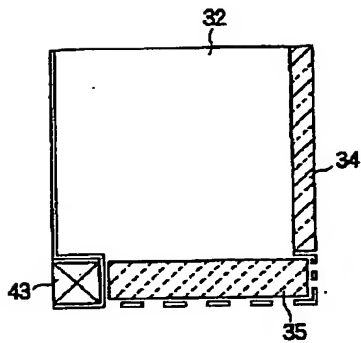
【図33】



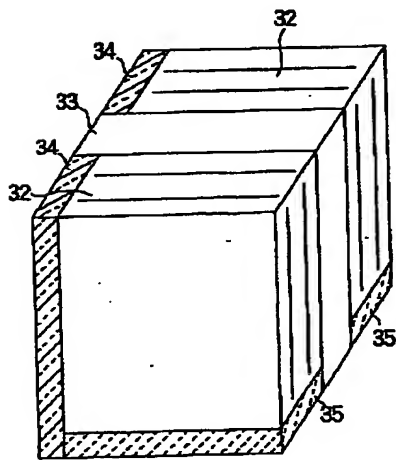
【図36】



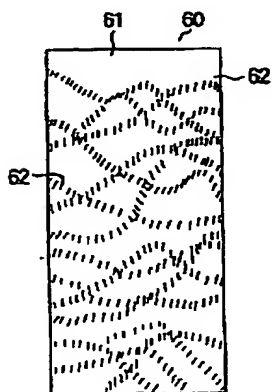
【図25】



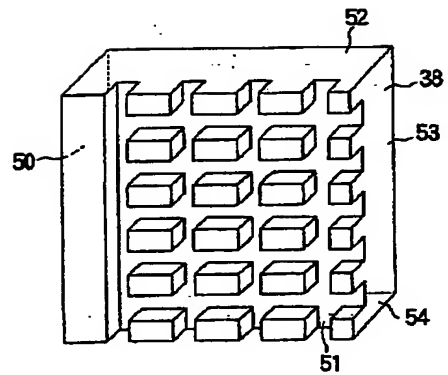
【図27】



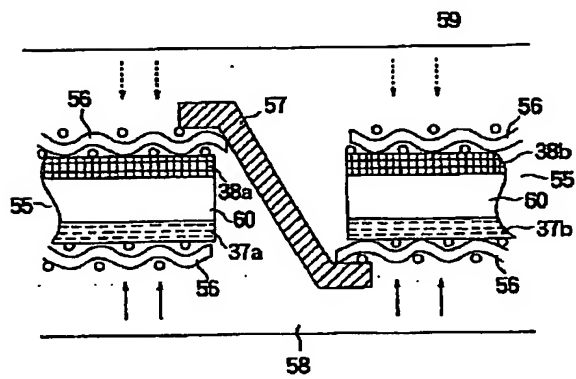
【図30】



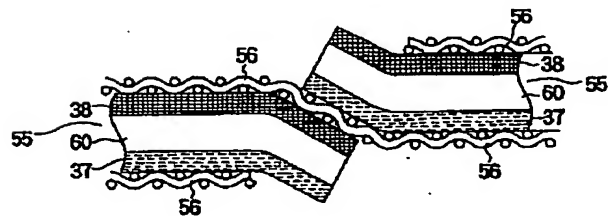
【図26】



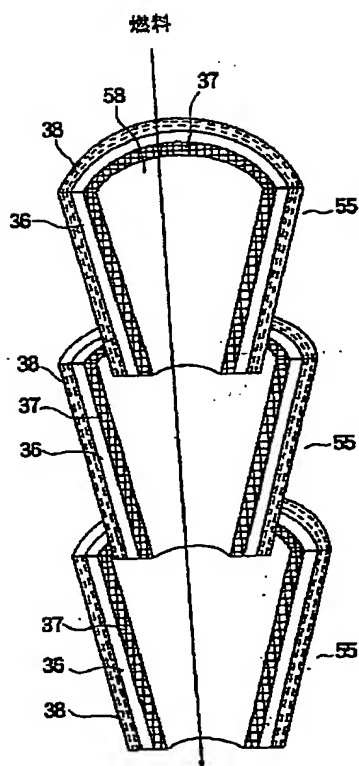
【図28】



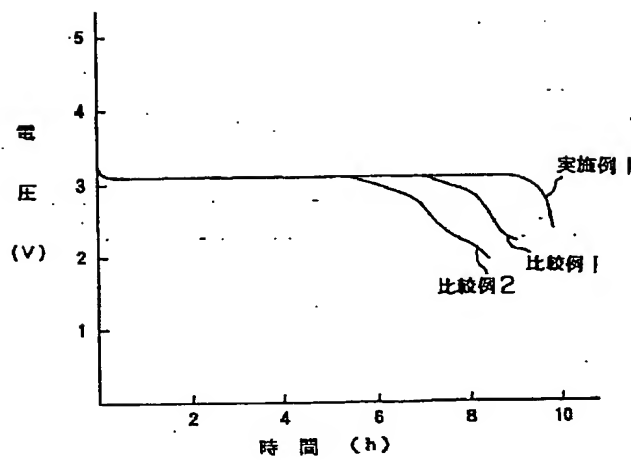
【図37】



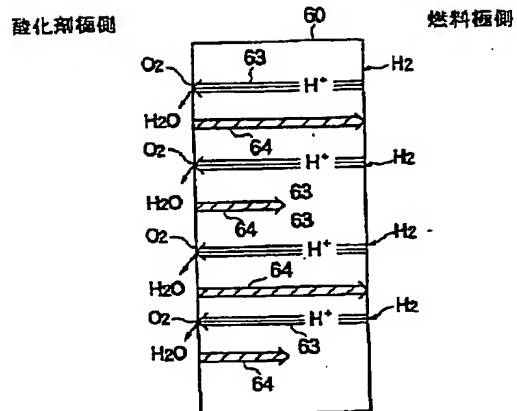
【図29】



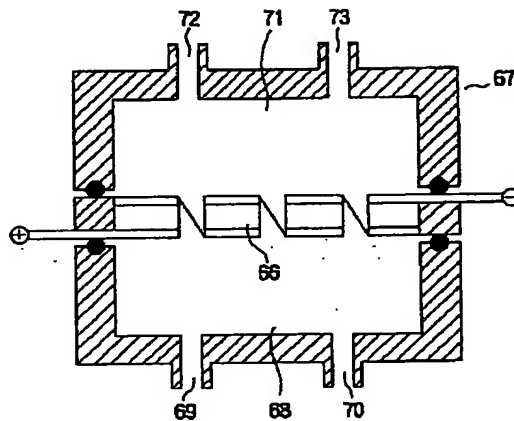
【図32】



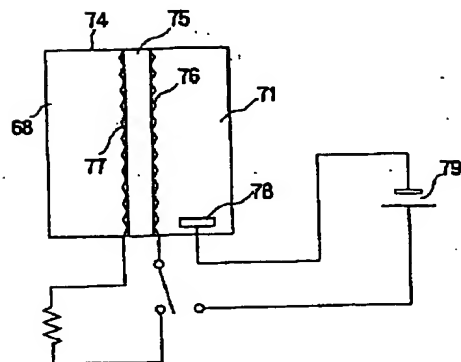
【図31】



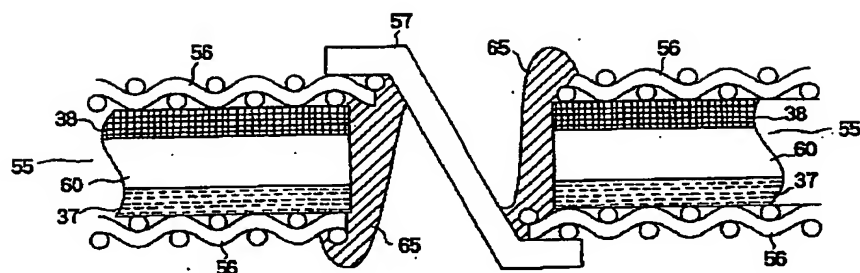
【図35】



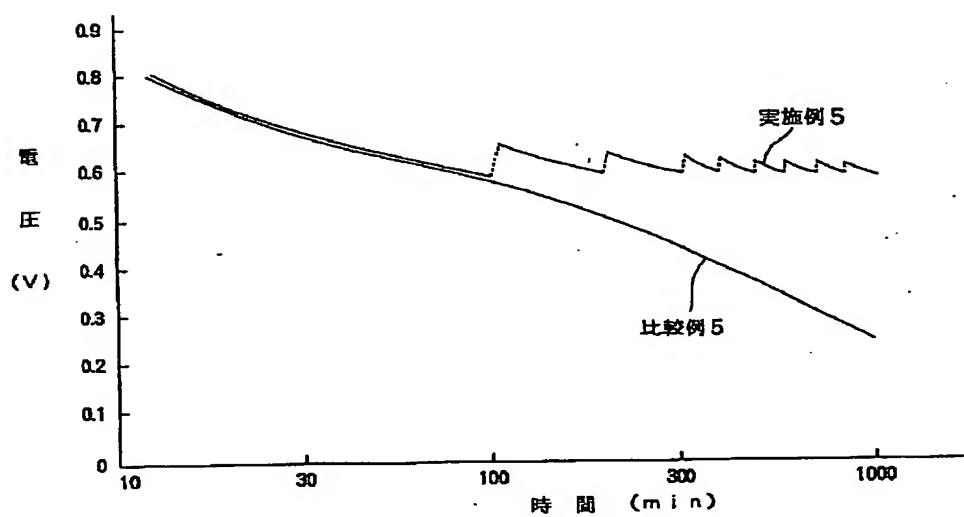
【図38】



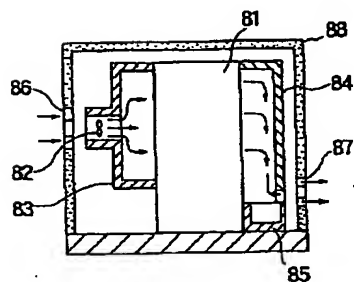
【図34】



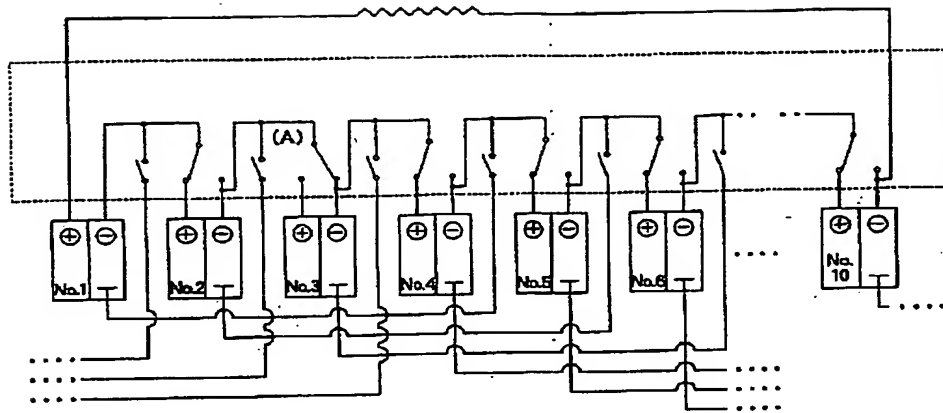
【図39】



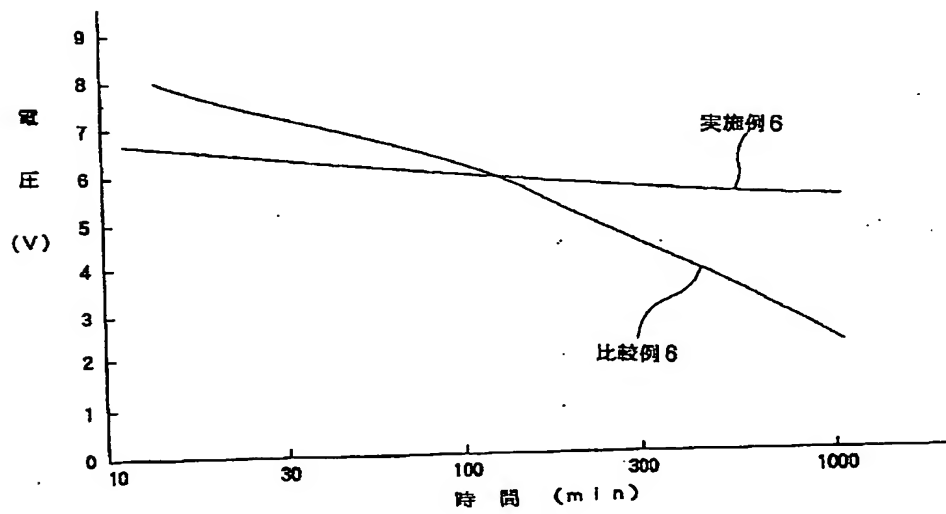
【図42】



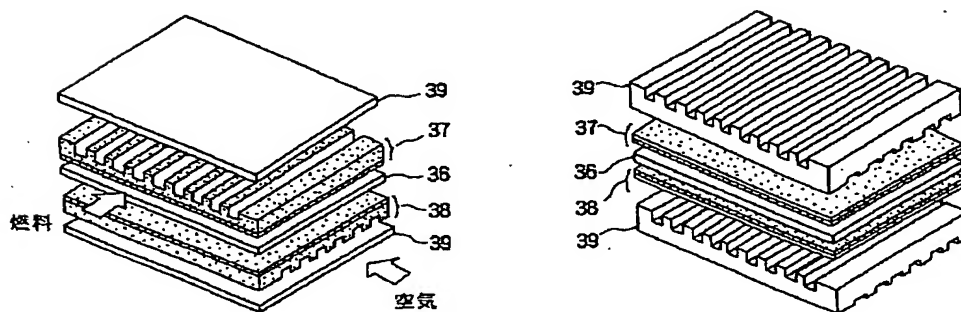
【図40】



【図41】

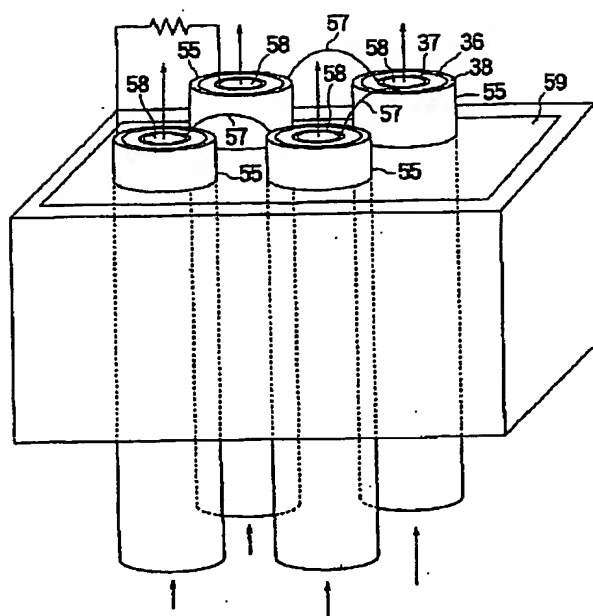


【図43】





【図44】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 信和  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 金澤 良子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 本宮 明典  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 近藤 雄  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 内田 健  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 橋本 幸二  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 仁木 博一  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐々木 邦彦  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 鶴田 慎司  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 1 3 年 2 月 1 6 日（2 0 0 1 . 2 . 1 6）

【公開番号】特開平 6－1 8 8 0 0 8  
 【公開日】平成 6 年 7 月 8 日（1 9 9 4 . 7 . 8）  
 【年通号数】公開特許公報 6－1 8 8 1  
 【出願番号】特願平 5－5 4 2 7 4  
 【国際特許分類第 7 版】

C12P 17/06  
 C08L 5/00  
 C12N 11/00  
 C12P 17/04  
 17/10  
 17/12  
 //(C12P 17/06  
 C12R 1:02 )  
 (C12P 17/04  
 C12R 1:01 )  
 (C12P 17/04  
 C12R 1:02 )  
 (C12P 17/10  
 C12R 1:01 )  
 (C12P 17/12  
 C12R 1:01 )  
 H01M 8/02  
 8/04  
 8/06  
 【F I】  
 H01M 8/02 E  
 8/04 J  
 8/06 W

【手続補正書】  
 【提出日】平成 1 1 年 1 0 月 7 日（1 9 9 9 . 1 0 . 7）

【手続補正 1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】毛管部を有する多孔質体からなる燃料極と前記燃料極上に積層された電解質板と前記電解質板上に積層された酸化剤極とを有する積層体と、液体燃料を前記積層体の一側面に供給し、毛管力により前記液体燃料を前記燃料極に拡散させる燃料供給手段と、酸化剤ガスを前記積層体の他の側面に供給し、前記酸化剤ガスを前記酸化剤極の積層面に沿って流す酸化剤ガス

供給手段とを備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】前記積層体は 2 つの主面と 4 つの側面を具備する多面体であり、前記酸化剤ガスは、前記積層体の第 1 の側面から前記第 1 の側面と平行に配置された前記積層体の第 2 の側面へ流れ、前記燃料供給手段は、前記積層体の第 3 あるいは第 4 の側面に設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】前記燃料供給手段は、前記積層体の少なくとも 1 つの側面上に設けられた液体燃料導入路を備えることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池。

【請求項 4】前記積層体は複数積層されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 5】前記燃料極は、前記酸化剤極との境界面

に沿って前記酸化剤ガスが流れる供給溝を備えることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項6】 前記酸化剤極は、前記酸化剤ガスが流れる供給溝を備えることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項7】 前記液体燃料は、前記液体燃料導入路の毛管力により燃料貯蔵タンクから前記液体燃料導入路へと導入されることを特徴とする請求項3乃至6のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項8】 前記燃料極の前記毛管部には、酸化被膜が形成されていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項9】 前記燃料極は、基板と、前記基板上に分布する燃料酸化触媒粒子と、前記燃料酸化触媒粒子の表面に配置されたプロトン伝導性膜とを備えることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項10】 前記積層体の各積層間には、セパレータが設けられていることを特徴とする請求項4に記載の燃料電池。

【請求項11】 前記燃料供給手段は、前記積層体の少なくとも1つの側面上に設けられた液体燃料導入路を備えることを特徴とする請求項10記載の燃料電池。

【請求項12】 前記セパレータは、前記酸化剤極との境界面に沿って前記酸化剤ガスが流れる供給溝を備えることを特徴とする請求項10または11に記載の燃料電池。

【請求項13】 前記セパレータは、前記液体燃料導入路に向けて一端が開口され、前記燃料極との境界面に沿って前記液体燃料を流す供給溝を備えることを特徴とする請求項11または12に記載の燃料電池。

【請求項14】 前記液体燃料は、前記液体燃料導入路の毛管力で燃料貯蔵タンクから前記液体燃料導入路へと導入されることを特徴とする請求項11記載の燃料電池。

【請求項15】 前記燃料極の前記毛管部には、酸化被膜が形成されていることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項16】 前記燃料極は、基板と、前記基板上に分布する燃料酸化触媒粒子と、前記燃料酸化触媒粒子の表面に配置されたプロトン伝導性膜とを備えることを特

徴とする請求項10乃至15のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項17】 前記電解質板は、イオン交換可能な化合物と、吸水性物質、および／または保水性物質を含有していることを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項18】 前記燃料電池は、前記酸化剤極において発生した水を回収する水回収手段を備え、前記水回収手段は、前記酸化剤極に接して設けられた第1の水吸収手段と、前記第1の水吸収手段に接して設けられた第2の水吸収手段とを備え、前記第2の水吸収手段は、前記第1の水吸収手段よりも水吸収能力が大きいことを特徴とする請求項1乃至17のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項19】 燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極とに挟持された電解質板を有する積層体であるスタックを具備し、前記スタックは、前記積層体の少なくとも積層方向がゴム弾性を示す材料で締め付けられていることを特徴とする燃料電池。

【請求項20】 燃料極、酸化剤極および前記燃料極と前記酸化剤極とに挟持された電解質層を有する燃料電池において、前記燃料電池は、前記燃料極をアノードに分極させる機構を備えていることを特徴とする燃料電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は上述の目的を達成するために行われたもので、目的の第1である原料供給システムを簡易化する第1の燃料電池は、毛管部を有する多孔質体からなる燃料極と前記燃料極上に積層された電解質板と前記電解質板上に積層された酸化剤極とを有する積層体と、液体燃料を前記積層体の一側面に供給し、毛管力により前記液体燃料を前記燃料極に拡散させる燃料供給手段と、酸化剤ガスを前記積層体の他の側面に供給し、前記酸化剤ガスを前記酸化剤極の積層面に沿って流す酸化剤ガス供給手段とを備えることを特徴としている。